

1951-1952

133

749

SSAB

A 015:2

**Early Shale
Retorting Trials**

Translate this report only from this stock

Redogörelse

Över verksamheten vid Svenska Skifferolje Aktiebolagets laboratorium

i Kvarntorp 1/7 1951 - 30/6 1952.

Innehållsförteckning.

	Sid.
I. Inledning	1.
II. Skiffer- och askproblem	1.
1. Den svenska skiffern	1.
2. Utländska skifferar	3.
a. <u>Norge</u> -skiffer	3.
b. <u>Brasilien</u> -skiffer	4.
c. <u>Californien</u> -skiffer	5.
d. <u>Luxemburg</u> -skiffer	5.
e. <u>Kongo</u> -skiffer	6.
f. <u>Colorado</u> -skiffer	7.
g. <u>Tyskland</u> -skiffer	8.
h. <u>Canada</u> -sand	9.
3. Mursten	10.
4. Cement	13.
5. Underjordisk skifferpyrolyse	14.
III. Oljeproblem	15.
1. Oxidation av kolväten	15.
2. Impregneringsolja	16.
3. Kreckning av skifferolja	18.
IV. Gasproblem	19.
1. Syreproblemet	19.
2. Rökgaserna	21.
a. Rening av rökgaserna	21.
b. Luftföroreningar i <u>Kvarntorps</u> omgivningar	23.
c. Korrosion och rostning	25.
V. Driftproblem	29.
1. <u>Kvarntorps</u> -ugnen	29.
2. Undersökningar i <u>Kvarntorp II</u>	31.
VI. Avloppsvattnet	31.
VII. Aktuella problem för det kommande arbetsåret ..	35.

I. Inledning.

Laboratoriets personalstyrka har under budgetåret 1951-1952 ändrats så till vida, att ing. Salomonsson har övergått till driften samtidigt som två nya civilingenjörer anställts, ing. Brändberg, som skall handhåva driftsforskningen och ing. Persson, som skall leda pyrolyslaboratoriets arbeten. Analyslaboratoriet har utökats med en akademiker, som i första hand skall ägna sig åt spektrografiska uppgifter. Syreproblemet och rökgasproblemet ha båda förts så långt, att halvstora anläggningar projekteras och uppföras. Ett flertal utländska skifferar ha undersökts dels i laboratorieskala, dels i driftskala. Oljeimpregneringsförsöken äro i det närmaste avslutade. De första laboratorieundersökningarna över förbränning av skifferkoks in situ ha utförts och fältförsök planeras.

II. Skiffer- och askproblem.1. Den svenska skiffern.

Det har konstaterats från driftens sida som ett märkligt faktum, att gasmängden samt svavel- och gasolproduktionen i stort sett äro oberoende av om skiffern tages från den övre eller undre skifferpallen, medan oljeproduktionen blir ända till 25 % lägre när den övre pallan brytes. Mindre skifferprov från de båda pallarna ha uttagits och laboratoriemässigt undersökts. Resultaten framgå av nedanstående tabell.

<u>Analys:</u>	Övre pall	Undre pall
Fukt i vikts-%	2,1	1,5
Spec.vikt, g/cm ³	2,27	2,05
C(total) i vikts-%	17,3	19,7
H " "	2,0	2,3
S " "	7,1	6,1
Aska " "	70,4	69,1
W _{cal} i kcal/kg	2050	2240
<u>Fischer:</u>		
Olja i vikts-%	5,4	6,7
Vatten " "	1,4	1,3
Koks " "	88,9	87,2
Gas Nm ³ /t	39,5	41,4

Standardpyrolys:

	Övre pall	Undre pall
Olja i vikts-%	3,9	5,1
Vatten " "	1,7	1,4
Koks " "	69,0	88,0
Gas i Nm ³ /t	51,4	52,8
Oljeutbyte i % av Fischer	73,0	76,5

Oljan:

Spec.vikt, d_4^{20}	0,94	0,93
n_D^{20}	1,543	1,535
Pour point i °C	-72	-73
Viskositet i cSt v. 20°	7,1	6,9
v. 50°	3,3	2,8
Bromtal	53,4	47,4
C i vikts-%	86,6	87,2
H " "	10,2	10,4
S " "	1,6	1,5
W_{cal} , kcal/kg	10080	10130
Bensinhalt i vol-% (<230°)	34	34

Gasen:

H ₂ S i vol-%	27,0	26,9
CO ₂ " "	4,9	4,0
CO " "	0,5	0,7
H ₂ " "	21,1	26,4
N ₂ " "	4,3	8,0
C _n H _{2n} " "	3,3	3,8
C _n H _{2n+2} " "	39,0	30,2

Kolvätena analyserade:

C ₁ i vol-%	30,1	21,4
C ₂ " "	6,8	6,7
C ₃ " "	3,4	3,5
C ₄ " "	1,5	1,7
C ₅ " "	0,5	0,7
W kcal/Nm ³ (ber.)	7560	7150
Spec.vikt g/l	0,99	0,99

<u>Koksen:</u>	Övre pall	Undre pall
C(tot) i vikts-%	14,9	15,4
H " "	1,2	1,0
S " "	4,2	4,2
Askhalt " "	77,8	79,7
W _{cal} , kcal/kg	1470	1485
<u>Värmebalans:</u>		
Ingående kalorier	2050	2240
Utgående kalorier:		
Olja	390	520
Gas	390	380
Koks	1310	1305
Differens	-40	+35

Ovanstående data bekräfta alltså den erfarenhet, som driften gjort, att endast oljeproduktionen är beroende av från vilken pall skiffern brytes. Gas-mängd, svavel- och gasolproduktion bli desamma.

2. Utländska skiffer.

a. Norge-skiffer.

De från Christiania Spigewerk kommande proven utgjordes av "vanlig" skiffer, "bituminös" skiffer och "kol".

De båda skifferproverna gävo endast 2,9 % olja och 20 m³ gas per ton skiffer. De ansågos för fattiga för bearbetning, varför endast kolprovet underkastades en närmare analys. Det gav nämligen enligt Fischer 21 % olja, 38 m³ gas per ton kol och 71 % koks. Övriga analysdata voro

C = 39,5 % (0 % karbonatkol)

H = 6,7 %

S = 9,5 %

Askhalt = 42,6 %

Värmevärde 3710 kcal/kg.

Sedan något år tillbaka har på laboratoriet jämte Fischer-analys också utförts s.k. standardanalys. Denna utföres med större prov och under be- tingelser, som äro anarlika de som föreligga vid ugnarna. Oljeutbytet blir lägre och gas- utbytet högre än vid Fischer-analysen. I en vertikal retort (720 mm hög och yttre diameter 105 mm) sätts 5 kg torkad skiffer (10-20 mm). Retorten uppvärms elektriskt. Uppvärmning och pyrolys ske efter ett visst tidsschema och inalles under cirka 14 timmar.

En standardpyrolys av den norska "skiffern" gav 15 vikts-% olja. Denna höll 30 % bensin ($< 200^{\circ}$), var relativt lätt (spec.vikt = 0,92), hade hög svavelhalt (2,5 %) och var aromatisk till sin karaktär.

Rågasen höll 25 % svavelväte, var rik på kolväten (dock endast 6 % gasol) och hade därför högt värmevärde (7250 kcal/Nm^3).

Den vid standardpyrolysen erhållna koksen hade ett högt värmevärde (3000 kcal/kg) och hög svavelhalt (8 %). Dess sintringspunkt var lägre än Kvarntorps-skifferns.

Per ton torr "skiffer" erhålles

150 kg råolja (härav 60 liter råbensin)

110 g ammoniak

20 kg svavel

48 m^3 rengas.

b. Brasilien-skiffer.

Under året har ytterligare ett prov på 50 kg skiffer från Paraíba-området anlänt. Den var krossad till 10 cm's stycken och väl förpackad. Den var brungrå, skivig, mjuk och vaxartad. Dess vattenhalt var 34 %. Efter förtorkning vid 50° under 8 tim. torkades den före bearbetningen vid 105° under 2 timmar.

Den höll 16,7 % C

3,1 % H

0,7 % S

70 % aska

och hade ett värmevärde på 1530 kcal/kg .

En Fischer-analys gav 13,6 % olja, 30 m^3 gas/ton och 78 % koks.

Vid standardpyrolys erhöles 9,3 % olja, 48 m^3 gas/t och 78 % koks. Oljan hade en spec.vikt av endast 0,84. Dess svavelhalt var 0,4 % och dess bensinhalt 23 %. Den var av paraffinbaskaraktär och lämplig för paraffinframställning.

Rågasen höll endast 3 % svavelväte, var fattig på kolväten men rik på väte (49 %). Dess värmevärde var endast 3900 kcal/Nm^3 .

Koksen hade ett värmevärde på 400 kcal/kg och dess sintringspunkt var högre än Kvarntorps-skifferns.

Per ton skiffer erhålles

93 kg råolja

540 g ammoniak

48 Nm^3 rågas.

Det erhållna provet har tydligen med avseende på kvaliteten skilt sig något från de båda tidigare från samma formation erhållna proverna.

Den höga fukthalten är kalorimässigt en svår belastning och svavel kan ekonomiskt icke utvinna.

c. Californien-skiffer.

Ett från Californien i säckar förpackat skifferprov har laboratoriemässigt undersökts.

Skiffern höll

23,5 % C

3,4 % H

2,9 % S

61 % aska

och hade ett värmevärde på 2750 kcal/kg.

En standardpyrolys gav

16 vikts% olja

75 " koks

54 m³ gas/t

Oljan var relativt lätt (spec.vikt 0,92), höll 25 % bensen, 4,7 % S och var av aromatisk karaktär.

Rågasen höll 9,6 % svavelväte och hade en hög halt kolväten, varför dess värmevärde var så högt som 5700 kcal/Nm³.

Koksen hade 13 % kol och ett värmevärde på 1000 kcal/kg. Askans förhåll sig ur sintringssynpunkt som Kvarntorps-skiffern.

Per ton torr skiffer erhålles

166 kg råolja

180 g ammoniak

8,25 kg svavel

50 m³ rengas.

Av alla undersökta utländska skiffrar har Californien-skiffern varit den som mest liknat Närke-skiffern och den som lämpar sig bäst för Kvarntorps-ugnen.

d. Luxemburg-skiffer.

Fyra prov på skiffer från olika trakter i Luxemburg och från olika djup under markytan ha erhållits. Samtliga prov hade hög vattenhalt (4-17 %). Fischer-analys gav följande resultat

Prov	Olja i %	Gas, Nm ³ /t	Aska i %
1	2,5	20,3	93,8
2	2,4	23,5	94,8
3	2,7	16,3	94,5
4	4,5	24,2	90,5

På grund av den låga oljehalten undersöktes endast skifferprov 4. Kolhalten på detta var blott 6,2 % och värmevärdet 530 kcal/kg.

Standardpyrolys gav 3,5 vikts-% olja med en spec.vikt av 0,93 och en svavelhalt på 4,1 % samt 34,5 Nm³ gas/t med en svavelhalt på 20 % och ett värmevärde av 6000 kcal/Nm³.

Koksens eller askans värmevärde var blott cirka 100 kcal/kg och dess smält-punkt under 900°. Man kan nog våga påstå, att ingen av ovanstående skiffrar torde vara lämplig för oljeframställning. Ovanstående värmevärden äro osäkra. Felaktigheter i bestämningarna ha nämligen senare konstaterats, varför ett nytt prov 4 har begärts från Luxemburg. Det är troligt att värmevärdet på såväl skiffer som koks är för lågt. Det finns andra skifferförekomster i ett distrikt Schouweiler, med en oljehalt upp till 6 %. Ett prov därifrån borde kanhända undersökas.

a. Kongo-skiffer.

På skifferprov från Belgiska Kongo gjordes redan under 1951 vissa laboratoriemässiga undersökningar. Dessa ha i år fortsatts på nya prov, som uttagits söder om Stanleyville. 215 ton skiffer förpackade i drums anlände till Kvarntorp. Denna kvantitet skulle utgöra ett genomsnittsprov, men man kunde åtminstone sortera ut fyra olika kvaliteter.

<u>Fischer-analys.</u>	A	B	C	D
Fukt i %	2,9	7,1	7,1	6,0
Olja i % (torrt prov)	10,8	6,8	7,9	10,2
Pyrolysvatten i %	4,0	3,0	6,0	3,0
Koks i %	81,3	88,2	84,2	84,0
Gas, Nm ³ /t	20,5	18,5	22,0	23,4

Av dessa undersöktes endast A och B ytterligare. En standardanalys gav nedanstående resultat.

	A	B
Olja i vikts-%	9,8	5,4
Gas Nm ³ /t	34,0	25,0
Aska i %	86	89

Analys av produkterna:

Oljan:

Spec.vikt	0,86	0,85
S-halt i %	0,6	0,6

<u>Gasen:</u>	A	B
Värmevärde i kcal/Nm ³	6060	5330
H ₂ S-halt i %	5,9	2,4
<u>Koksen:</u>		
Värmevärde i kcal/kg	250	100

Det är alltså tydligt, att det översända provet var heterogent och då utsikterna att kunna pyrolysera skiffern i en Kvarntorps-ugn voro små, krossades hela partiet och sällades och den mängd (110 t), som i kornstorlek låg mellan 25 och 70 mm, tillvaratogs för pyrolys i en Rockesholms-retort. Partiet under 25 mm har reserverats för kommande försök.

Beträffande genomförandet av provdriften i HG-retorten hänvisas till en specialrapport; här skall blott slutresultatet redovisas.

Oljeutbytet blev endast 52 % av Fischer-provet. Oljans spec. vikt var 0,91 med en bensinhalt på blott 12 %. Den höll 1 % svavel och 4-5 % vax. En förklaring till det låga oljeutbytet är svår att finna. Visserligen har mera gas- och koks-kalorier erhållits än vid laboratorieförsöket, men kaloriförlusten (räknat på insatta skifferkalorier) är så hög som 34 % mot normalt 10 % eller därunder. En förbränning av olja och gas i retorten kan det knappast vara fråga om, då kvävehalten i gasen är liten. CO-halten är blott 3 %, medan CO₂-halten är så hög som 37 % beroende av skiffrens höga halt av Ca- och Mg-karbonat. En eventuell krsackning borde resulterat i mera gas och en lättare olja.

Den okondenserbara pyrolysgasmängden uppgick till 75-80 Nm³/t och gasens värmevärde var 3500 kcal/Nm³. De producerade gaskalorierna äro icke tillräckliga att göra processen värmetekniskt självförsörjande. För att eventuellt göra detta möjligt måste dessutom kokskalorierna tillvaratagas, alltså en kombination av koks- och gaseldad retort, t.ex. en Bergh-retort med gaseldade tillsatsbrännare i schaktet. Detta skall under höstens lopp undersökas. Cirka 100 ton skiffer finns till förfogande för detta ändamål.

f. Colorado-skiffer.

Ur ett parti på 2300 säckar Colorado-skiffer uttogos olika prov. Dessa visade sig ha överensstämmande egenskaper, varför endast ett av dem undersöktes.

Skiffern, som var ganska svår att krossa, höll

16,6 % C (härav 4,5 % karbonatkol)

1,9 % H

0,4 % S

68 % aska

och hade ett värmevärde av 1305 kcal/kg.

Enligt Fischer gav den 9,7 % olja och 18 m³ gas/t.

En standardpyrolys gav

9,4 % olja

23,5 m³ gas/t

85 % koka

Oljan hade 0,7 % svavel och var på grund av hög varhalt praktiskt taget fast vid rumstemperatur. Den hade en relativt hög halt av aromatiska kolväten. Dess bensinhalt var ungefär 20 %.

Gasen höll 5 % svavelväte, 40 % väte och 34 % kolväten. Dess värmevärde var 4300 kcal/Nm³.

Koksens värmevärde var blott 100 kcal/kg och bakade redan vid pyrolysen i viss grad ihop sig.

Med hänsyn till det låga värmevärdet och koksens benägenhet att eindra vid låg temperatur kördes det stora provet (140 t) i en provretort enligt HG-metoden. Beträffande detta försök hänvisas till en separat rapport. Slutresultatet av undersökningen blev, att oljeutbytet varierade under olika perioder mellan 53 och 88 % av Fischer-värdet. Oljans spec.vikt höll sig mellan 0,87 och 0,90 och dess bensinhalt mellan 16 och 24 %. Den okondenserbara rågasen, som erhöles i en mängd varierande mellan 108 och 163 Nm³/t, hade ett värmevärde på 3100-3500 kcal/Nm³ och en svavelhalt på cirka 1,5 %. En del driftstörningar resulterande i låga utbyten berodde bl.a. på att skiffersorteringen var olämplig (12-32 mm).

Kaloribalansen visar, att retorten icke är självförsörjande, icke ens om kokskalorierna kunna utnyttjas. Ytterligare försök skola dock utföras under höstens lopp med resterande skifferparti (20 t).

g. Tyskland-skiffer.

Från trakten av Braunschweig i Tyskland har anlant skifferprov på cirka 20 kg. Ur krossningssynpunkt förhöll den sig som svensk skiffer. En elementaranalys gav

17,3 % kol (2,5 % härav karbonatkol)

2,6 % väte

3,6 % svavel

69 % aska

Värmevärdet 1640 kcal/kg

En Fischer-analys lämnade

7,6 vikts-% olja

4,9 " vatten

83,5 " koks

35 m³ gas/t

medan vid standardpyrolys erhöles

6,5 vikts-% olja

6,6 " vatten

83 " koks

55 m³ gas/t.

Oljans spec.vikt var 0,94, dess svavelhalt så hög som 5,9 % och dess bensinhalt 30 %. Oljan var av aromatisk karaktär. Pyrolysgasen hade ett värmevärde på 6200 kcal/m³ och höll

22,6 % H₂S

9,5 % CO₂

0,8 % CO

27,9 % H₂

7,0 % C_nH_{2n}

32,2 % rest (N₂+C_nH_{2n+2})

Koksen höll 11 % kol, 2,4 % svavel, 80 % aska och hade ett värmevärde på 750 kcal/kg, alltså troligen tillräckligt för att Kvarntorpa-metoden skall kunna användas.

Per ton torr skiffer erhöles

66 kg råolja

450 g ammoniak

14,5 kg svavel

44 m³ rengas.

h. Canada-sanden.

I förra årsredogörelsen redogjordes för undersökningar över försök att utvinna olja ur Canada-sand enligt Ljungströms-förfarandet. Alla för ett fältförsök nödvändiga konstanterna voro bestämda genom laboratorieförsök.

Under årets lopp har Övering. Salomonsson besökt Bitumont-anläggningen i Canada. Denna hade icke varit i drift sedan 1949, men den hade underhållits väl och var i bästa skick. Den kan av oss få hyras för fältförsöken. En del kompletterande utrustning måste anskaffas, och för övrigt ansåg ing. Salomonsson, att allt låg väl till för genomförande av ett fältförsök.

Den fortsatta utvecklingen av Canada-projektet ligger för närvarande på det ekonomiska planet och handhaves av bolagsledningen direkt.

3. Mursten.

Murstenstillverkning av skifferaska och kalk har beskrivits i tidigare årsredogörelser. I förra årets meddelades, att man nog måste räkna med autoklivering i stället för med enbart ångbehandling av stenen. En relativt stor autoklav uppmonterades och en försökstillverkning med aska av varierande kvalitet har genomförts under olika betingelser.

Den i den halvstora anläggningen tidigare tillverkade stenen hade haft en kvalitet, som varit ytterst ojämn. Tillverkningsproceduren hade varit följande: Skifferaska av en bestämd gradering och pulverkalk blandades. Vatten tillsattes till vibrokonsistens (cirka 24 %), varefter den erhållna massan under kraftig vibrering formades till byggnadssten av tegelstensformat. Stenen ångbehandlades därefter med direkt ånga vid atmosfärstryck. Villkoren för att stenen skulle bli av god kvalitet voro dels att kalken skulle upptaga så mycket vatten, att stenen vid ångbehandlingens början höll mindre än 18 % vatten, dels att kalken verkligen hade släcks vid blandningen före ångbehandlingen. Voro icke dessa båda villkor uppfyllda, inträdde sprickbildning och svällning av materialet (cirka 5 %). Om torrsläckt kalk användes blir resultatet gott, men då det vid vibreringen fordras 24 % vatten och vid ångbehandlingen högst 18 %, måste en förtorkning ske före den senare behandlingen. Det ligger då nära till hands att i stället för vibrering gå in för pressning vid högt tryck, då vattenhalten kan ligga under 18 %. En annan fördel med pressning är bl.a. den, att stenen kan staplas direkt på autoklaveringsvagnarna.

För försöken har använts en hydraulisk press med ett totalt tryck av 30 t. Tyvärr kunde icke större provkroppar än kuber med 50 mm sida pressas. Aska av olika kvalitet har använts. Kalken har varit med ånga torrsläckt Kvarntorps-kalk. Den erhållna puderkalken höll 62 % CaO, var fullständigt utsläckt och av mycket ljusare färg än Kvarn-kalken. Även prov med högprocentig puderkalk från Sala har undersökts.

Vid användning av pressningsförfarandet har det visat sig, att en ändring av presstrycket från 250 till 700 kg/cm² icke har någon inverkan på hållfastheten efter autoklaveringen. Beträffande vattenhalten vid pressningen har det fastslagits, att den, för att autoklaveringen skall kunna genomföras, för osintrad aska icke bör ligga högre än cirka 18 % och för sintrad aska icke högre än 8 %. Kalken bör vara väl torrläckt och ha så hög halt av fri CaO som möjligt. Dess hydrauliska egenskaper har inget värde, när materialet autoklaveras. Kalkmängdens inverkan på hållfasthet och volymvikt framgår av diagram 1.

Askans gradering har vid pressning inte så stor betydelse som vid vibrering, varken ur volymvikts- eller hållfasthetssynpunkt. Graderingen bör dock väljas så, att allt material ligger under 6 mm med 10-20 % under 0,1 mm, när det gäller osintrad aska och 40-50 %, när det gäller sintrad aska. Volymvikten ökar något vid detta finare material. Före krossningen får sintrad aska endast hålla 5 % vatten, osintrad 10 %.

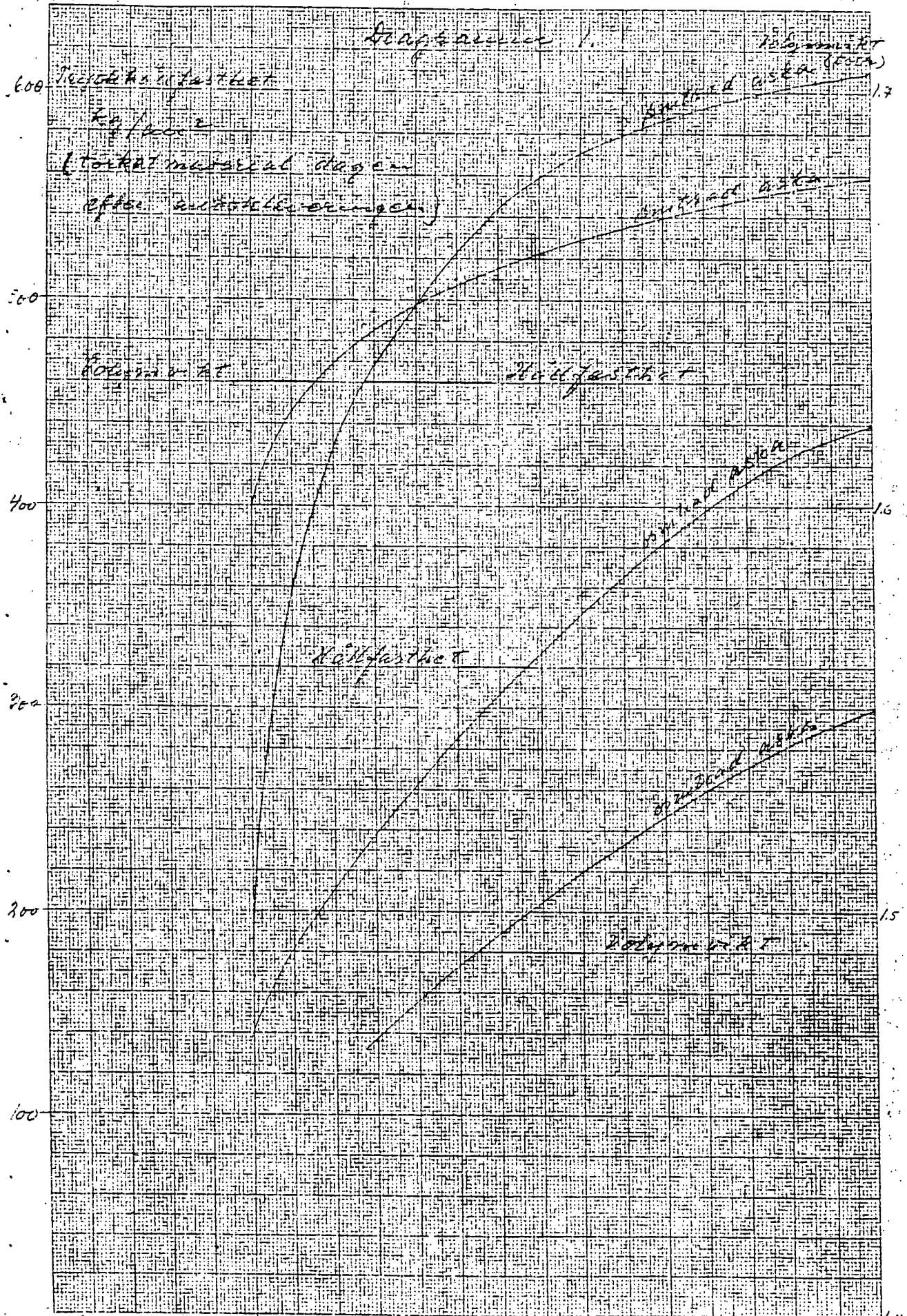
Autoklaveringen bör ske vid 8 atb under 8-10 timmar. Såväl ett högre som ett lägre tryck försämrar hållfastheten. Ångförbrukningen blir cirka 1,1 ton per 1000 sten av normalformat.

Beträffande valet av aska måste denna uppfylla följande fordringar:

När det gäller att tillverka massiv sten avsedd som fasadsten är osintrad aska den enda tänkbara. Stenens färg blir nämligen vackert röd. Hålstén och massiv sten, som skall putsas, tillverkas bäst av sintrad aska. Denna sten blir till färgen gråaktig, men den har mycket hög hållfasthet och uppvisar en avsevärt mindre vattenuppsugning vid samma porositet än sten tillverkad av osintrad aska (27 vol. vatten mot 42). Askén från Kinne-Elewa är ur alla synpunkter kvalitativt överlägsen Kvarntorpe-askan vid stentillverkning.

Volymvikten bör kunna hållas vid 1,50, men kan om sintrad aska och lämplig gradering användes, sänkas till 1,45.

Om en tillverkning av byggnadssten kommer i gång i Kvarntorpe bör både fasadsten och massiv- eller hålstén tillverkas, när man genom sällning av askan på ett 25 mm säll ganska enkelt kan dela upp den i en sintrad aska (> 25 mm) och en osintrad (< 25 mm), som sedan var och en för sig får bearbetas.



4. Cement.

Försök att dryga ut cement genom inblandning av skifferaska ha tidigare utförts både av oss och av andra intressenter. Ur min årsredogörelse 1947 citerar jag följande: "Av diagrammet framgår att askan icke förhåller sig som ett inert material utan deltagar på något sätt vid bindningen och hårdningen. Malningsgraden är av stor betydelse. En inblandning av 25-40 % mycket fin aska skulle alltså kunna tillåtas, men betongen får i andra avseenden vid tillsats av aska icke önskvärda egenskaper. En liten kalkhalt i askan gör att betongen gärna vill svälla samtidigt som frostbeständigheten minskar och hårdnandet fördröjes". Hållfasthetsminskningen uppgår, om askan är fint mald (siktrest på 0,06 mm maskor 1 %) och inblandningsprocenten 20 %, till endast 5 %. Den fria kalkhalten i aska från Kvarntorps-ugnarna uppgår till cirka 0,4 %, en halt som troligen icke har någon betydelse, om det gäller inblandning av endast 20-30 %.

Det föreligger ett patent att på detta sätt framställa ett s.k. blandcement av A.V. Carlsons dödsbo av den 18 dec. 1947 (No. 120930, Klass 80 C:3105). Detta patent har förvärvats av ett konsortium, som trätt i kontakt med Dansk Andels-cementfabrik i Aalborg. Dir. Wiborgh, som sedan ett flertal år varit i kontakt med detta konsortium, och jag ha haft ett par sammanträffanden med dem och undersökningar av detta blandcement pågå dels i Danmark, dels i Kvarntorp. Ett parti aska har sänts till Aalborg för framställning av cement, som skall provas praktiskt i större skala.

I samband med de undersökningar, som danskarna utfört, har från Dansk Andels-cements sida föreslagits att skifferaska blandas med cementmaterial och brännes tillsammans med detta. Det erhållna cementet skulle få andra och bättre egenskaper än vanligt cement, beroende på askans kemiska sammansättning (Al- och Fe-mängderna). Bland annat skulle detta specialcement bli salt- och sulfatbeständigt. Ett större parti aska har sänts till Aalborg. En nackdel vid denna tillverkning, tycks vara, att cementråslammets fuktighetshalt måste hållas högre än normalt, vilket betyder, att kalorigen behovet ökar vid bränningen.

Emellertid finns också en s.k. torrmetod för framställning av cement. Dir. Wiborgh har tillsammans med danskarna besökt den firma i Tyskland, som utarbetat metoden i fråga. Aska har sänts till Tyskland för tillverkning av ett provparti cement. Kunde man i stället för aska använda stybb så skulle en ganska värdefull kalorigen besparing kunna ske.

När under höstens lopp resultatet från undersökningen i Tyskland och Danmark kommer att föreligga skall hela problemet diskuteras och en plan för det fortsatta arbetet framläggas. Det är möjligt att detta blir av sådan omfattning, att en organiker eller silikatman måste anställas på laboratoriet. För en sådan finns ju även

5. Underjordisk skifferpyrolysa.

De laboratorieförsök, som skulle föregå eventuella fältförsök att underjordiskt pyrolysera eller förgasa skiffer, ha drivits så långt som möjligt är och ha nu i det närmaste avslutats.

I en elektrisk rörugn har antändningstemperaturen för skiffer och skifferkoks bestämts dels i luft, dels i syrgas. Vid en upphettningshastighet av 50° per timma erhöles följande antändningstemperatur, för skiffer i luft 380° , i syrgas 260° och för koks i luft 380° , i syrgas 330° . I syrgas erhålles alltså lägre antändningstemperatur än i luft. Den är lägre för skiffer än för koks. Antändningstemperaturen blir lägre, om syrehalten ökar per tidsenhet.

Om skifferpyrolysen sker vid närvaro av rökgaser erhålles en del icke önskvärda effekter. Samtidigt med att oljeutbytet sjunker med 15-20 % försämrass oljekvaliteten så till vida att oljans svavelhalt ökar kraftigt, spec. vikten höjes och värmevärdet sänkes med ett par procent. Dessutom uppstå svårigheter med kondenseringen. Rökgaserna få således ej passera genom pyrolyszonen.

Vid förbränning av koksen erhålles en rökgas, som preliminärt får följande sammansättning.

1 - 3 %	CO
15-17 %	CO ₂
1 %	O ₂
1 %	SO ₂
1 %	H ₂
1 %	kolväten
78 %	N ₂

Enligt det uppgjorda programmet skulle också bestämningar av bl. a. gasgenomsläppligheten i koks, aska och kalksten utföras, men det är sannolikt att ett litet fältförsök skulle ge bättre och säkrare resultat än laboratorieförsök. Ett sådant fältförsök planeras och kommer att igångsättas parallellt med att ytterligare några laboratorieundersökningar utföras. Först när resultat av dessa båda försök föreligger kan det större fältförsöket planeras och kostnadsberäknas.

III. Oljeproblem.

1. Oxidation av kolväten.

Katalytisk luftoxidation av kolväten har under de senare åren fått stor betydelse. Av litteraturen framgår, att maleinsyra ($\begin{smallmatrix} \text{CH} & \text{COOH} \\ & | \\ & \text{CH} & \text{COOH} \end{smallmatrix}$) och o-phtalsyra ($\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$) torde vara de produkter, som är lättast att framställa. Dessa produkter ha stor användning inom konstmasseindustrin och den tillverkning av dem, som föreligger inom landet, är icke tillräcklig. De råmaterial, som i Kvarntorp kunna tänkas komma i fråga, äro bensin eller gasol.

Apparatur och arbetsmetoder äro i något mån speciella, men vi ha numera i Kvarntorp fått en ganska stor erfarenhet av liknande processer (katalytisk raffinering av skifferbensin, katalytisk syreborttagning ur gas, Claus-processen och Girdler-konverteringen).

Undersökningen av kolväteoxidationen, som började med sikte på ovan nämnda produkter, skall sedan fortsätta med svårare försök att framställa alkoholer, aldehyder etc.

Laboratorieförsöken att framställa maleinsyra och phtalsyra ur bensin äro nu avslutade. Vid oxidationen av skifferbensin med alla i denna ingående kolväten kan en hel serie produkter såsom t.ex. alkoholer, aldehyder, syror och fenoler bildas, varför ett omfattande arbete har nedlagts på metoder att analysera modellsubstanser och blandningar av dessa. Analysproblemet är ännu icke slutgiltigt löst, varför det skall upptagas till förnyad behandling med användning av polarografiska och spektrografiska metoder.

Den katalytiska oxidationen av bensol till maleinsyra har undersökts gynn timer grundligt. Reaktionsmekanismen har utretts och sådana reaktionsbeting elser och en sådan katalysator ha funnits, som ge högre utbyten än vad som framgår av litteraturuppgifter. Cyklohexen, cyklopentan och furan ge lika höga utbyten som bensol, cyklohexan och cyklopentan ge något lägre, medan alifatiska kolväten ge mycket lägre utbyten. Tiofen inverkar icke skadligt på katalysatorn.

Samtliga skifferbensinfraktioner från pentan- t.o.m. trimetylbensolfraktionen ge maleinsyreanhydrid som huvudprodukt. Utbytet stiger kontinuerligt med kokpunkten från 18 % för pentanfraktionen till 29 % för trimetylbensolfraktionen, motsvarande 0,24-0,28 kg per kg bensin.

De tre xyloliserarna ha studerats särskilt. O-xylol ger en blandning av ftalsyreanhydrid och maleinsyreanhydrid i molförhållandet 3:1 vid ett maximalt utbyte av den förra på cirka 42 mol-% av ingående xylol, vilket motsvarar 0,59 kg ftalsyreanhydrid och 0,13 kg maleinsyreanhydrid per kg o-xylol. M-xylol och p-xylol ge icke, som man skulle vänta, isoftalsyra resp. tereftalsyra utan endast maleinsyreanhydrid (0,32 kg per kg xylol).

Xylol- och trimetylbensolfraktionerna ur skifferbensin ge ett dåligt utbyte av ftalsyreanhydrid (cirka 0,1 kg ftalsyreanhydrid och 0,2 kg maleinsyreanhydrid per kg bensin). Detta tyder på mycket låg halt av o-xylol.

Ingen fraktion inom området 30-170° av skifferbensinen är tänkbar för ekonomisk produktion av de båda anhydriderna.

Om skifferbensin skall användas som råvara måste den först aromatiseras, så att tämligen rena koncentrat av bensol och o-xylol erhållas. Sådana aromatiseringsförsök äro under arbete och först då dessa avslutats kan frågan om en fortsättning av oxidationsförsöken återupptagas.

Undersökningar över möjligheten att använda 170-250°-a fraktionen ha påbörjats. Man får i detta sammanhang naturligtvis icke helt bortse från det alternativet att inköpa bensol och oxidera denna till maleinsyreanhydrid. En befintlig apparatur i halvstor skala kan efter enkel ombyggnad användas för detta ändamål. Ovanstående undersökningar utföras av samma personal, som syssla med syreproblemet. Detta måste först lösas, innan några större försök med oxidationen igång sättas.

2. Impregneringsolja.

De sedan ett år tillbaka pågående systematiska impregneringsundersökningarna gingo ut på att söka finna de impregneringsbetingelser, som för minsta mängd skifferolja (Bo III) gävo ett fullimpregnerat virke, utan att virket efter en tid blev klabbigt av oljan. Jämförande försök med kreosotolja skulle också utföras.

De första orienterande försöken gävo vid handen, att om impregneringen skedde under de för kreosotoljan gällande normalbetingelserna erhöles icke fullimpregnering med normal oljeåtgång. Man borde arbeta vid något högre tryck under kortare tid och vid en temperatur av omkring 100°. Oljeinträngningen i virket brukar undersökas genom att borrprov uttages. Det har konstaterats att missvisande resultat erhållas mycket ofta, varför vi numera göra så, att en itusågning längs virket göres, varvid man erhåller en fullt tydlig bild av kärnan, splinten och den senares impregnering.

Oljetrycket höjdes från normalt 9 kg/cm² till 10 à 12 kg/cm² och trycktiden varierades från 15 till 25 min. Vid en tid av mellan 20 och 25 min. erhöles det största impregneringsdjupet med måttlig oljeåtgång. Dock uppnåddes icke vid alla försöken full impregnering, vilket däremot var fallet, om kreosotolja användes under motsvarande betingelser. Någon större skillnad i oljeåtgången per m³ ved räknat, kunde ej konstateras, om Eo III eller kreosotolja användes. Oljemängden per m³ ved förhöll sig ungefär proportionellt mot splinttjockleken.

För att om möjligt förbättra inträngningen av skifferolja har blötligt virke med 30-40 % fukt använts vid impregneringen. Det konstaterades därvid att splinten kan uppdelas i en yttre lättimpregnerbar och en inre svårimpregnerbar zon närmast kärnan. Vid en hög fuktighetshalt på den svårimpregnerbara delen upptages oljan lättare och impregneringen når in till kärnan.

Kreosotolja harsålunda en viss överlägsenhet gäntemot Eo III, när det gäller inträngningsförmågan. Detta kan bero på att kreosotoljans viskositetskurva är betydligt lägre och flackare än Eo III's. Om Eo III blandas med s.k. Eo II också från Kvarntorp får man en olja som vid 100^o ungefär har samma viskositet som kreosotoljan. Vid en serie impregneringsförsök med denna blandning erhöles också bättre inträngning än med enbart Eo III.

Vid alla impregneringsförsök utförda med Kvarntorps-olja erhöles tyvärr ett virke, som vid lagring i solen nästan genombående visade en kraftig tendens till smetning. Virke impregnerat med kreosotolja visade avgjort en mindre sådan tendens och den smetning, som förelåg i början, gick tillbaka efter en viss lagringstid, därigenom att oljan sögs tillbaka in i virket. Vid med skifferolja impregnerat virke övergick den smetande oljan till hartsliknande produkter, som kunde falla bort, samtidigt med att genom ytterligare soluppvärmning ny smetighet kunde uppträda.

En blandning av 30 % skifferolja och 70 % kreosotolja kan av hittills utförda undersökningar att döma betraktas som god impregneringsolja, fullt jämförbar med kreosotolja.

Impregneringsförsöken kunna ännu icke betraktas som avslutade. Nya blötlägningsförsök och försök med Ljungröms-olja, som hittills icke varit tillgänglig, skola utföras under höstens lopp. I samarbete med SJ har ett antal sliprar impregnerats med olika oljor. Dessa sliprar komma av SJ att under vårens lopp nästa år utläggas på en bansträcka med särskilt stora påkänningar. Vi komma att följa dessa prov.

3. Krackning av skifferolja.

Den svenska skifferoljan är på grund av sin starkt omättade karaktär svår att kracka. Krackningen bör troligen som tidigare framhållits, ske under hydrerande betingelser. Tidigare försök, utförda bl.a. i USA, bekräfta detta. När salpeterprojektet blev aktuellt, sökte vi möjligheter att i den händelse att Ljungströms-anläggningen skulle falla ifrån, på annat sätt ersätta Ljungströms-gasen, alltså få fram en vätgaskälla. Krackning av skifferolja blev då åter aktuell och firma Uhde i Tyskland föreslog att prov på toppad skifferolja skulle sändas till USA för att hos firman Curran Carbonizing and Engineering Co., St. Louis, kracka densamma termiskt i deras s.k. Curran-koksugn.

Resultatet från dessa försök har nu anlänt i form av en rapport, medan prov på de fallande produkterna äro på väg.

Den i Kvarntorp toppade skifferoljan underkastades en vakuumdestillation varvid erhöles en destillatmängd av 44 vikts-% med en spec.vikt av 0,922. Den tunga återstoden krackades i en Curran-koksugn med följande resultat.

61 % destillat

18 % koks

13 % gas

8 % förluster

Räknat på toppad olja blir resultatet

44 % vakuumdestillat

34 % koksugnsdestillat

7,5 % gas

10 % koks

4,5 % förluster

Vi hade begärt att få fullständiga analyser på fallande produkter. Detta gjordes tyvärr endast på koksugnsdestillatet och gasen.

Koksugnsdestillatet: Spec.vikt 1,08

Dest. ASTM

10 % < 270°

20 % 300°

30 % 320°

40 % 335

50 % 345°

Svavel % 1,6

Gasen: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	2,4 %
O_2	1,7 %
H_2	24,7 %
N_2	4,8 %
CO	3,8 %
CH_4 och tyngre kolv.	58,6 %
Omättade kolväten	4,0 %
Värmevärde	10000 kcal/m ³

Tyvärr angavs icke hur stor gasens gasolhalt var, men med tanke på att halten omättade kolväten blott är 4 % torde metanhalten vara den avgjort större delen av de mättade kolvätena. Gasen bör smällertid vara lämplig för framställning av vate till ammoniakläggningen och bör kunna lämna vätgas i en mängd, om motsvarar 30 t ammoniak/dygn.

Genom krackningen har oljan förändrats mycket litet. Av hela destillatmängden, 78 %, torde blott cirka 7 % bensin kunna erhållas, medan resten icke har något värde än utgångsoljan. Möjligen kan den säljas som eldningsolja II.

En analys på koksen har icke erhållits, utan utlåtande över dess användbarhet får anstå, tills provet anlånt till Kvarntorp.

Man skulle naturligtvis kunna tänka sig, att man lät destillatet undergå en förnyad krackning, men det förefaller som om krackning i den föreslagna Curran-koksugnen icke vore det lämpligaste förfarandet. Den fundamentala svårigheten är, att utgångsoljan är för fattig på vate.

Det är möjligt, men föga troligt, att man, här analyserna på de fallande produkterna utförts, får en annan bild av läget.

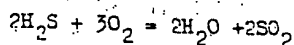
IV. Gasproblem.

I. Syreproblemet.

Försöken med borttagning av syret i rågasen ha under hela året pågått laboriemässigt och resulterat i att en halvstor anläggning (100 m³ rågas/h) för närvarande är under uppförande.

Tre metoder ha studerats nämligen termisk syreborttagning, katalytisk syreborttagning och reduktion med koks. Ing. Hammar har avlämnat speciella rapporter häröver, varför jag här blott helt kort sammanfattar resultaten.

Vid den termiska syreborttagningen är huvudreaktionen vid en tekniskt lämplig reaktionshastighet (temp. > 350°)

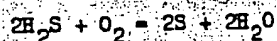
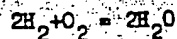


Omsättningen är icke fullständig. Parallellt reagerar svavelvätet och svaveldioxiden med kolvätena under bildning av svavelrika, högkokande, viskösa tjärar eller beck. Dessa produkter sätta igen värmeväxlare och försämrar värmeöverföringen i dessa. Vid nedkylning av gasen till daggpunkten reagerar svavelvätet och svaveldioxiden under bildning av fritt svavel och svavelföreningar, varvid det bildas kletiga emulsioner av svavel- olja- vatten.

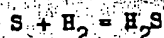
Huvudreaktionen sker i själva verket på väggarna i reaktorn, alltså katalytiskt. Väggarnas katalytiska aktivitet avtager emellertid mycket snabbt och syreborttagningen blir alltför ofullständig.

Den katalytiska syreborttagningen har utförts på olika bärare med Cö-molybdat som katalysator.

På katalysatorn sker de båda konkurrerande reaktionerna:



Det bildade svavlet reagerar med vätet i rågasen enligt reaktionen



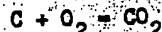
eller också kan det förångas. Om syrehalten stiger över ett visst värde, bildas mer svavel än som kan bortskaffas och katalysatorn sätter igen sig med svavel. Minskas syrehalten igen bortföres svavlet och katalysatorn blir åter aktiv. Det finns en kritisk syrekonzentration, som ligger vid eller något under 1 %.

Förutom denna reversibla inaktivering finns en regenererbar, orsakad av kolbildning samt en irreversibel orsakad av sintering eller omkristallisation av katalysatorn.

Kolbildningen är obetydlig. Den beror på övertemperatur, som kan inträda vid plötelig ökning av syrehalten. Vid regenerering genom renbränning erhålles åter full aktivitet.

Den irreversibla inaktiveringen har visat sig vara mycket obetydlig.

Fullständig borttagning av syret kan ske, om gasen vid 300-400° ledas över exempelvis koks från Rockesholms-ugnen enligt reaktionen



Det är ju samma reaktion som man eftersträvar att få i Kvarntorpa-retorten, varför den bästa lösningen naturligtvis vore om så också kunde ske. En koks-ugn enbart för att lösa syreproblemet är troligen konstruktivt sett med tanke på den livsfarliga svavelvätehaltiga rågasen en besvärlig uppgift

Det förefaller sålunda som om det katalytiska förfarandet vore lösningen på syreproblemet. Då det tekniskt och ekonomiskt också synes möjligt, uppföres för närvarande en halvstor anläggning, i vilken man får räkna med 3 månaders effektiv drift, innan en industriell anläggning kan projekteras.

2. Rökgaserna.

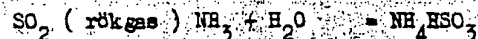
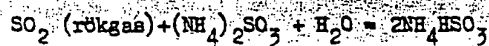
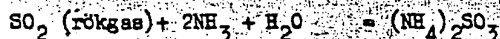
a. Rening av rökgaserna.

I förra årsredogörelsen meddelades, att efter de preliminära undersökningar, som utförts på laboratoriet, återstod det endast tre metoder, som kunde tänkas komma i fråga vid SO₂-rening av rökgaserna i Kvarntorp, nämligen tvättning av dessa med ett organiskt lösningsmedel, med ammoniakaliskt vatten eller med enbart vatten, ur vilket svaveldioxiden därefter skulle adsorberas på aktivt kol och sedan avdrivas från detta.

Den förra metoden att tvätta ut svaveldioxiden med ett organiskt lösningsmedel bortfaller av den orsak, som då anfördes, nämligen den låga SO₂-halten i rökgaserna.

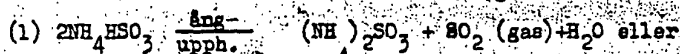
Det återstår sålunda de två andra metoderna. I stället för att först tvätta ut svaveldioxiden med vatten och sedan adsorbera denna på aktivt kol har vi försökt använda detta senare direkt som adsorptionsmedel.

Uttvättningen med ammoniak tillgår så, att rökgasen nedkyles och befrias från stoft i ett filter eller skrubber, varefter den passerar ett eller flera absorptionstorn. Till dessa sker en tillsats av vatten och ammoniak, vilken regleras så att utgående tvättvätska endast håller bisulfit



Det gäller vid denna process att försöka hålla så låg temperatur som möjligt, när uttvättningen då blir bättre och SO₂-koncentrationen i utgående lösning högre. Driftbetingelserna i tvättornet måste dessutom vara sådana, att ammoniakförlusten i utgående rökgas hålls nere.

Ur ammoniambisulfitlösningen kan SO₂ utvinas enligt följande två reaktioner:



Vid den förra reaktionen (exorptionsprocessen) går lösningen i retur till absorptionstornet för ny uttvättning, medan vid den senare ammoniumsulfatet kristalliserar ut. Motsvarande mängd ammoniak måste ersättas vid absorptionen, varför ammoniakförbrukningen blir stor.

Om svaveldioxiden skulle utdrivas med svavelsyra skulle vid tvättningen av

hela rökgasmängden per år erhållas icke mindre än cirka 80000 t. ammoniumsulfat. Svavelsyra- och ammonisulfatförbrukningen skulle bli cirka 20.000 resp. 60.000 t. Den maximala ammoniumsulfatkonsumtionen i vårt land beräknas kunna bli 30.000 t mot nuvarande 12.000-14.000 t. Svavelsyra- och ammoniakförbrukningen är ju ganska ansevärd.

Svavelsyran kan naturligtvis utbytas mot salpetersyra (80.000 t/år), då motsvarande bildad produkt blir ammoniumnitrat i en kvantitet på cirka 100.000 t/år.

I Trail i Canada sker SO_2 -avdrivningen med svavelsyra. Ammoniumsulfatet är där nämligen en mycket begärlig produkt. Vi komma att utföra avdrivningen med ånga. Vi kunna dock icke helt komma ifrån sulfatbildning, enär rökgaserna håller ett stort luftöverskott, varigenom en oxidation till sulfat äger rum. I Trail uppgives denna oxidation till 40 %, vilket emellertid icke bekräftats vid våra försök, där oxidationen tycks kunna hållas nere vid cirka 10 %. Uppgifter, som stöda detta, finnas också i litteraturen. Vid 10 %'s oxidation blir ammoniakförbrukningen cirka 4000 t/år. Hertil kommer förlusten i svagande rökgaser, vilken beräknas uppgå till 500 t/år. Som huvudprodukt erhållas 70.000 t SO_2 /år och 16.500 t $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Sulfatet kan naturligtvis överföras i nitrat men då mängden motsvarar Sveriges ytterligare behov, förefaller det vara bättre att att sälja det direkt.

Offert på en halvstor anläggning (5000 m^3 rökgaser/h) har erhållits från firma Dr. Otto o. Comp. i Bochum, men då deras anbud var så högt som 255.000 DM och då detta ändå icke inkluderade byggnader, fundament etc. har en ny offert begärts på en anläggning med en kapacitet av högst 2000 m^3 rökgas/h.

Innan vi komma att taga ställning till en eventuell beställning av en halvstor anläggning skola vi under några månader göra försök i en bänkapparat (6"-kolonn), som för närvarande uppmonteras.

Den andra metoden, adsorption av svaveldioxiden på aktivt kol, har undersökts rent laboratoriemässigt under några månader. Processen tillgår så att den nedkylda och stoffrika rökgasen passerar en behållare med aktivt kol. Härvid uppladdas detta med SO_2 . Vid mättnad avdrives denna med ånga och det aktiva kolet kan därefter på nytt användas. Ur ång- och SO_2 -blandningen utkondenseras vattnet och SO_2 erhålles i ren form. Den kan efter torkning komprimeras.

Metodens lönsamhet beror till mycket stor del på kolets livslängd. För närvarande undersöks i laboratorieskala tyskt, amerikanskt och svenskt kol. De tycks alla vara användbara. Skillnad mellan dem föreligger med avseende på graden av uppladdning och ångförbrukningen vid desorptionen. En halvstor anläggning (3 x 200 liter aktivt kol) är under projektering och uppförande.

En övrig liten oxidation av SO_2 till SO_3 inträder vid adsorptionen. Den har vid hittills utförda försök endast uppgått till cirka 3 %.

b. Luftföroreningar i Kvarntorps omgivningar.

De sedan flera år pågående analyserna av luften i Kvarntorps omgivningar ha under året fortsatt.

Den relativa bestämningen av svaveldioxid enligt Liesegang har förutom höga värden inom verket även givit ganska höga sådana i omgivningarna. Värden av dessa analyser är kanske icke så stort som vi från början trodde, varför för närvarande andra metoder övervägas.

Halten svavelväte i luften på ett antal platser i och runt Kvarntorp har under året bestämts. De platser, som inom verket, visat de högsta värdena på svavelväte är askhögar (cirka 15 p.p.m.), pumpstationen för pyrolysvattnet (cirka 20 p.p.m.) och i all synnerhet Ljungströms-anläggningen. Sedan denna anläggning kommit i drift har svavelvätehalten i luften däromkring starkt ökat. Öster om anläggningen kan svavelväte påvisas på 1,5 km avstånd. Även i Kävesta har svavelväte kunnat påvisas.

Uppsamlingen av nederbördevatten från 20 olika stationer har fortsatt. Uppmätningar av damm- och sulfatmängder samt bestämning av pH ha givit vid handen, att damm-mängden uttryckt i ton/km^2 och månad har i jämförelse med föregående år minskat något i västlig riktning, medan den har ökat kraftigt i nordostlig (100 % i bostadsområdet) och är stort sett oförändrad i övriga riktningar. Asktransportören var under en del av året en kraftig dammkälla.

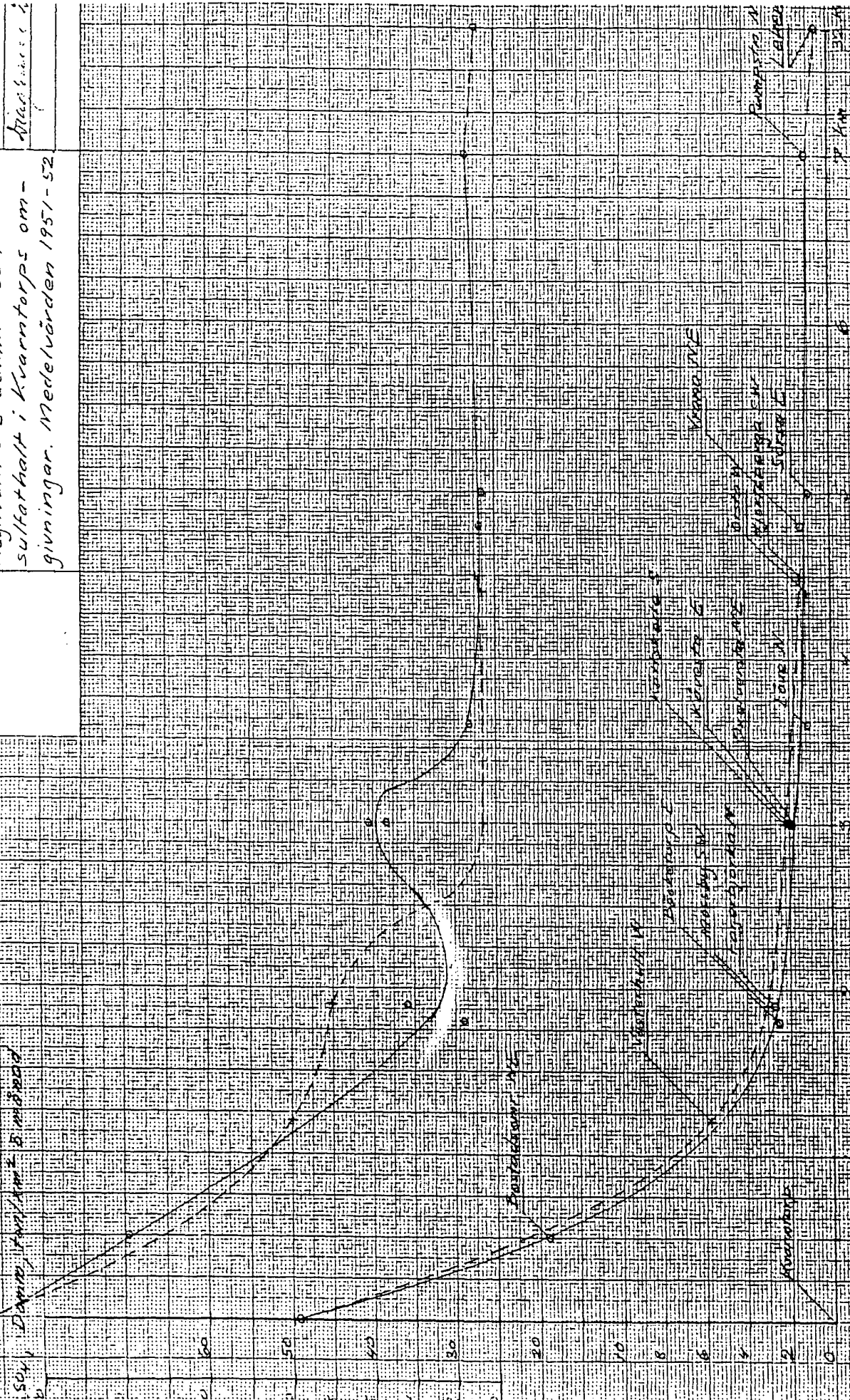
Sulfatmängden i ton/km^2 och månad har ökat i sektorn N-E-S, på flera stationer t.o.m. kraftigt, exempelvis på Ljungströms-anläggningen, där den stigit från 2,6 till 6,0, och i Kävesta. Åt SW har en genomgående minskning skett. För-sämringen i den förra sektorn kan nog delvis tillskrivas den ökade rökutvecklingen från brottet, medan orsaken till förbättringen åt SW nog beror på mindre rökutveckling från askhögar.

Analyserna på de olika stationerna framgå av diagram 2.

pH-värdet på nederbördevattnet är oförändrat från förra året.

504, Damm, Kvarntorps om-
givningar. Medelvärden 1951-52

Regnvattnets damm- och
sulfathalt i Kvarntorps om-
givningar. Medelvärden 1951-52



c. Korrosion och rostning.

Korrosion.

Korrosion i cisterner för råolja och råbensin.

Avsikten med korrosionsundersökningarna i råolja- och råbensincisternerna var dels att bestämma korrosionens intensitet och utbredning, dels att försöka utröna vilket material och vilken ytbehandlingsmetod, som motstår angrepp från oraffinerade oljeprodukter.

Korrosionen är kraftigast i cisterntaket och på överdelen av manteln, där järnplåten oftast är fri från vätska, och där alltså gasen och fukten mer än vätskan orsakar ökad korrosion. Den har uppmätts på inhängda järnplåtar.

Uttryckt i $\mu/\text{år}$ är den på råbensincistern i taket 40 och på sidorna 35, medan den på botten i en råoljecistern endast är 5.

Som ytbehandling av järnplåt har undersökts varmförzinkning, metallisering och olika färgbeläggningar.

Varmförzinkningen är svår att genomföra på redan färdigställda cisterner och den är också mindre lämplig, när zinkfrätningen är ganska hög, 11 $\mu/\text{år}$ i taket och 8-9 $\mu/\text{år}$ på sidorna.

Förzinkning enligt metalliseringsmetoden är genomförbar och även lämplig. Efter 4 $\frac{1}{2}$ år kunna på plåtarna, placerade vid taket i en bensincistern, inga angrepp konstateras. På plåtarna vid sidorna har på något ställe beläggningen lyfts upp genom att bensin trängts in och angripit zinken. Plåtar på botten i en råoljecistern ha uppvisat ett gott och ett dåligt resultat. Detta senare beror troligen på olämplig förbehandling eller dålig metallsprutning. Dessa senare undersökningar fortsätta.

Organiska ytbehandlingsmaterial, såsom plast-, harts-, tjär- och färgkomponerade produkter uppgivas besitta erforderliga korrosionsskyddande egenskaper, men det har visat sig, att de åldras och falla sönder efter 2 till 3 år. Undersökningen fortsätter emellertid med nya produkter.

Vad slutligen aluminium beträffar har den sådana egenskaper, att varken råolja, råbensin eller atmosfären efter 4 $\frac{1}{2}$ år angripit detta material.

Efter hand bör, vilket också sker i USA, angripna cisterntak utbytas mot tak av aluminium. Man måste därvid tänka på att detta väl isoleras från manteln, enär eljest galvanisk korrosion inträder.

Korrosion i cisternerna är med tanke på brand- och explosionärisk alltid allvarlig, varför rengöring och besiktning av cisternerna måste utföras med jämna mellanrum.

Korrosionsundersökningarna av på västkusten förlagda gasolflaskor pågå.

Likaså provas metallpastor uppbyggda på aluminium eller sink under olika atmosfäriska och driftatekniska betingelser. Vissa plastmaterial kunna kanske få en viss användning i Kvarntorp.

Rostning.

I juni 1950 utsattes ett antal järnplåtar i koncentrisk cirklar omkring Kvarntorp. Statens Provvningsanstalt granskade dessa i juni i år. Viktsminskningen resp. ökningen av plåtarna framgår av diagram 3, som får tala för sig själv. Det höga värdet 1 km söder Kvarntorp beror på röken från asktipparna i brottet.

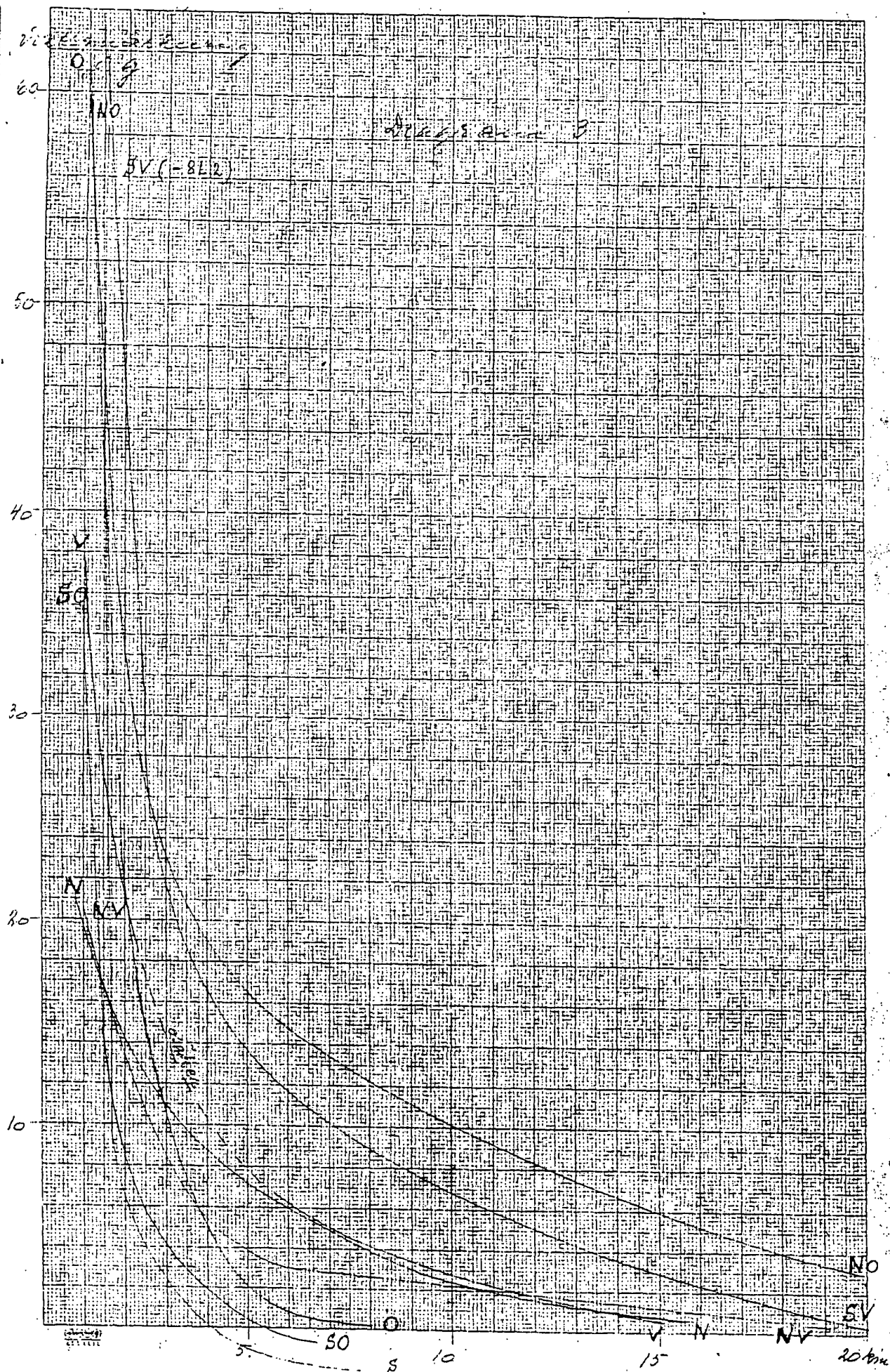
På samma sätt har viktsminskningen av de 1947 uppsatta plåtarna inritats i diagram 4. Antalet plåtar är icke så stort, varför de dragna kurvorna äro osäkrare än de som gälla för perioden 1950-1952.

Målningsundersökningar.

De under många år pågående målningsundersökningarna i Kvarntorp visa, att rätt utförd rostskyddsmålning med grundfärg och pansartäckfärg ger ett målningskydd under 7-9 år, medan fyra strykningar med s.k. klorkautschukfärger lämnar ett skydd under 3-4 år. Däremot böra tjära och asfaltliknande rostskyddsmålningar i allmänhet undvikas, då livslängden icke blir mera än högst 2-3 år. Målningar på en först metallbelagd järnnya beräknas ge betydligt bättre resultat än den bästa rostskyddsfärg.

Skyddsmålning av betonggolv och betongkonstruktioner utsatta för yttre frätningar och vittringsprocesser har visat sig i vissa fall vara nödvändig. En sådan har också börjat tillämpas i mindre omfattning.

I samband med pågående träimpregneringsundersökningar har också utförts en del provmålningar utomhus av trävirke.



V. Driftproblem.

1. Kvarntorps-ugnen.

I Kvarntorps-ugnen erhålles ett relativt lågt utbyte av olja och gas, samtidigt med att syrehalten i rågasen från denna ugn är hög. Systematiska undersökningar i ett provfack av Kvarntorp i påbörjades för över ett år sedan och pågå ännu. Det är i första hand retortdelen som är föremål för vårt intresse. Speciella rapporter äro uppgjorda och överlämnade till driften. Nedanstående är en sammanfattning av vad som hittills framkommit.

De faktorer, som ha studerats, ha varit temperaturförhållandena och värmeöverföringen i retorten, tryckförhållandena i densamma, syreinläckaget och stybbens inverkan.

Det har konstaterats, att skiffarnas uppehållstid i retorten skulle vara tillräcklig för fullständig pyrolyse, om samtliga skifferbitar hade samma temperatur alltigenom, men på grund av skiffarnas dåliga värmeledningsförmåga, vilken ytterligare försämrats genom hög stybbhalt, är så icke fallet. Kvarntorps-retorten värmeöverföringsyta är för liten för överföring av den erforderliga värmemängden. Den otillräckliga temperaturen i retorten resulterar i en försämring av utbytens av olja och gas.

Den genom retorten överförda värmemängden kan höjas genom att retortväggens k-värde höjes (plåtrretorter), retortytan ökas (förlängning av retorten), ökning av temperaturgradienten (yttertemperaturen höjes), värmeledningsförmågan förbättras (bortskiktning av fin stybb), uppehållstiden förlänges och ytterligare värme tillföras exempelvis genom förvärmning av skiffen och insprutning av överhettad ånga.

Beträffande tryckförhållandena i retorten kan anföras, att retortens störningskänslighet är stor. All bildad pyrolysgas och ånga skall sugas ut genom sugröret. Ingen utströmning får ske genom retortändarna. I andra sidan får ingen luft eller rökgas sugas in genom övre eller undre retortändan. Regleringen av balansen mellan pyrolyssug och rökgassug är den svagaste punkten i Kvarntorps-retorten. För att minska denna störningskänslighet borde pyrolyssugan flyttas uppåt (höjning av retorttemperaturen) eller retorttynningen flyttas nedåt (förlängning av retorten).

Den höga halten av syre i Kvarntorps-gasen beror icke på inläckage av luft genom rörledningar eller genom retortens överända, utan syret intränger i form av rökgas genom retortens nedre ända, vilket beror på den känsliga sugbalansen mellan rökgas och pyrolysgas. En minskning av syrehalten skulle inträda, om sugrörsmynningen kunde flyttas högre upp, om undertrycket i rökgaschaktet kunde

ökas, om retorten förlängdes nedåt, om koksens temperatur höjdes, varigenom syre skulle förbrukas och om pyrolysggraden kunde höjas.

Stybben eller möjligen endast den allra finaste delen av denna är en av de viktigaste orsakerna till många av de förekommande störningarna i Kvarntorps-retorten. Värmeledningsförmågan försämras, vilket tidigare påpekats, hängningar i retorten inträffa och skiffergenomsättningen minskar och temperaturen faller. Man bör alltså sträva efter en god rensiktning av skiffern och naturligtvis söka få sådana betingelser i retorten, att känsligheten för ökad stybbhalt minskar.

Resultatet av undersökningen kan kort uttryckas så, att det har konstaterats att retortens temperatur är för låg, och dess längd för liten. Vad är då att iakttaga eller göra i befintliga ugnar? Högsta möjliga temperatur i kokskåden måste upprätthållas, La-Mont-slingorna i rökassschakten borttagas, rensiktning av skiffern och jämn skifferkvalitet beträffande kornklasserna eftersträvas, hetare ånga insprutas i retorten och gjutjärnaretorterna utbytas mot plåtertorter. Dessa faktorer skulle öka tillgången på kalorier för pyrolysen.

Borttagningen av ångslingorna i rökassschaktet i ett provhalvblock i Kvarntorp har senare skett. Resultatet blev, att den tidigare konstaterade temperatursänkningen i retorten på den plats där ångslingorna äro placerade hade försvunnit. Temperaturförloppet i retorten var nu rätlinjigt och högre temperatur måste sålunda förefinns i retorten. Olje- och gasutbytet försämrades ej heller, snarare tvärtom. I Kvarntorp III's andra rad ha icke ångslingorna inmonterats.

Förlängning av retorterna och förvärmning av skiffarna erfordrar en större kapitalinvestering men skulle återigenom säkerligen eliminera de största svårigheterna vid ugnen.

Preliminära laboratorieundersökningar ha givit vid handen, att en torkning av skiffarna vid 105° 6 tim., vid 150° 3 tim., vid 175° cirka 1 tim och vid 200° 10 min. icke förorsakar någon oljeförlust. Vid de högre temperaturerna kan en förlust av mindre gasmängder riskeras. Undersökningen fortsätter. Då torkningen skall utföras med rökgas måste också undersökas, om oljan försämras genom att skiffer och varma rökgasar komma i direkt kontakt med varandra.

Det är klart, att ovanstående preliminära resultat skola verifieras och kompletteras, vilket ingår i det nu pågående undersökningsprogrammet. Ett separat Kvarntorps-fack med fem retorter blir för detta ändamål färdigt under höstens lopp.

2. Undersökningar i Kvarntorp II.

För att få erfarenhet av driften av en hel ugn, ha parallellt med undersökningarna i facket i Kvarntorp I undersökningar bedrivits i Kvarntorp II under cirka två månader, innan första raden av Kvarntorp III hopkopplades med tvåan. Genom kontinuerligt löpande avläsningar, provtagningar och analyser, har inverkan av olika variabler studerats. En speciell rapport har utarbetats och överlämnats till driften. Antalet variabler är mycket stort, varför provperioden har varit väl kort, för att definitiva slutsatser i alla avseenden skulle kunna dragas, men den tendens, som erhållits, är entydig och klar. Det procentuella oljeutbytet ökar till en viss gräns med minskad genomsättning. Med ökat gasuttag förbättras gaskvaliteten något, syrehalten ökar icke, utbytena av olja, svavel, kolväten + väte och gaskalorier stiga. Dygnsmängderna av varje produkt med undantag för ångan äro åtminstone desamma som vid högre genomsättning.

Orsaken till de goda resultaten ligger till största delen i att tack vare den lägre genomsättningen har temperaturen i koksbedden kunnat hållas uppe, så att erforderlig pyrolystemperatur uppnåts. Skifferns kvalitet med avseende på korngraderingen har varit mycket variabel.

De under provtiden uppnådda resultaten peka på att en genomsättning av cirka 850 ton skiffer per dygn och ett så stort gasuttag, att syrehalten icke överstiger 0,8 % och summan $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ håller sig omkring 27 à 28 %, ge det bästa utbytesresultatet. Gasuttaget blir då cirka $55 \text{ m}^3/\text{t}$ skiffer. Skulle stybbhalten öka, måste genomsättningen ytterligare minskas.

VI. Avloppsvattnet.

Den sedan ett par år fortlöpande förbättringen av avloppsvattnet har under det gångna året upphört. Vattnets kvalitet är nu nämligen sådan, att man knappast kan vänta sig någon ytterligare förbättring. Vad man måste sträva efter är att man i fortsättningen icke behöver riskera de störningar, som ha inträffat två gånger under det gångna året. Orsakerna till dessa ha varit vissa utspolningar av förorenat vatten i bäcken inom fabriksområdet, av byggnadsarbeten i den gamla oljeavskiljningsjön och av vissa driftsvårigheter med utspolning av vatten på skohögarna. Dessa störningar återspeglas tydligt på kurvorna (diagram 5-7).

Figure 5

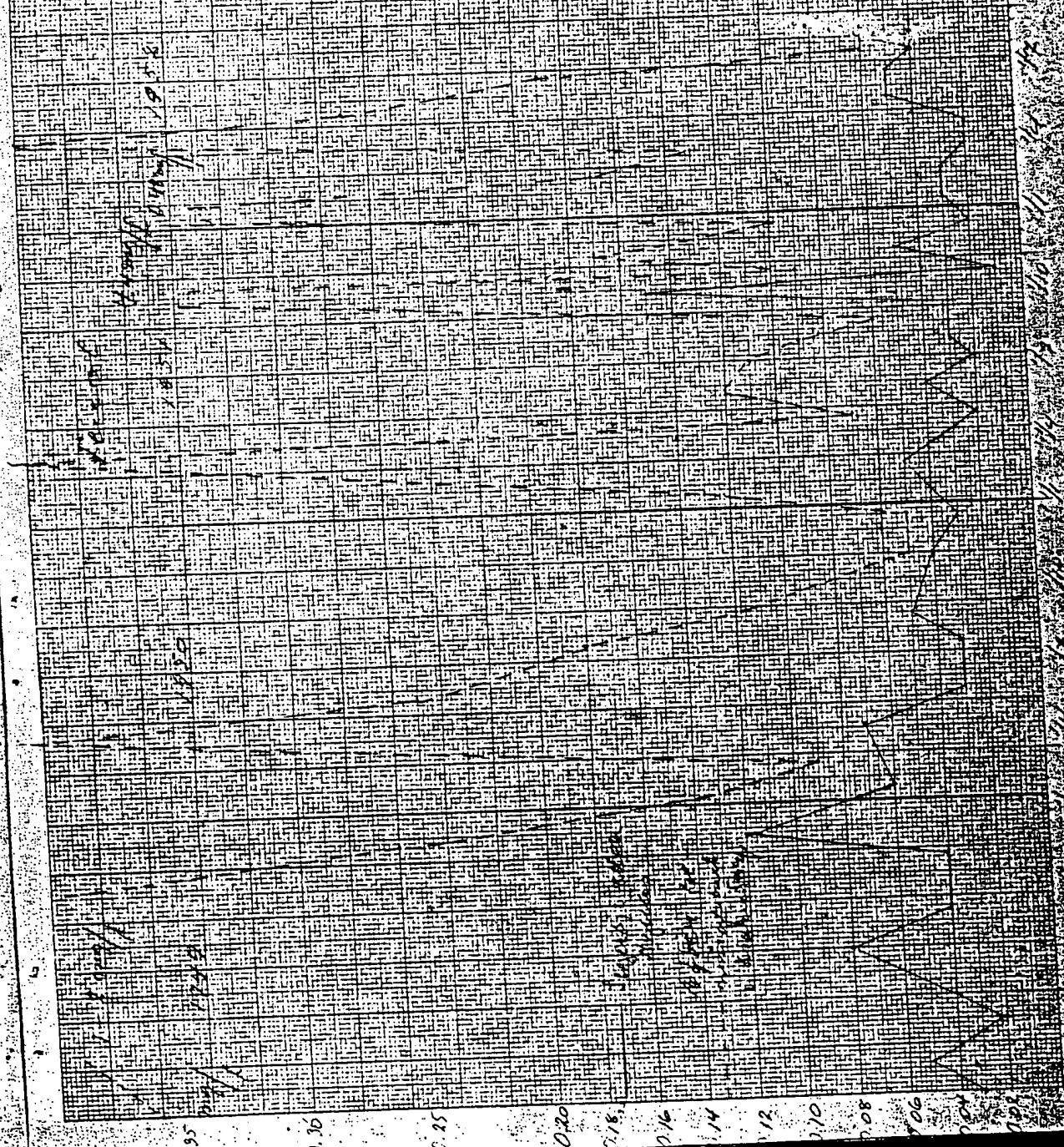
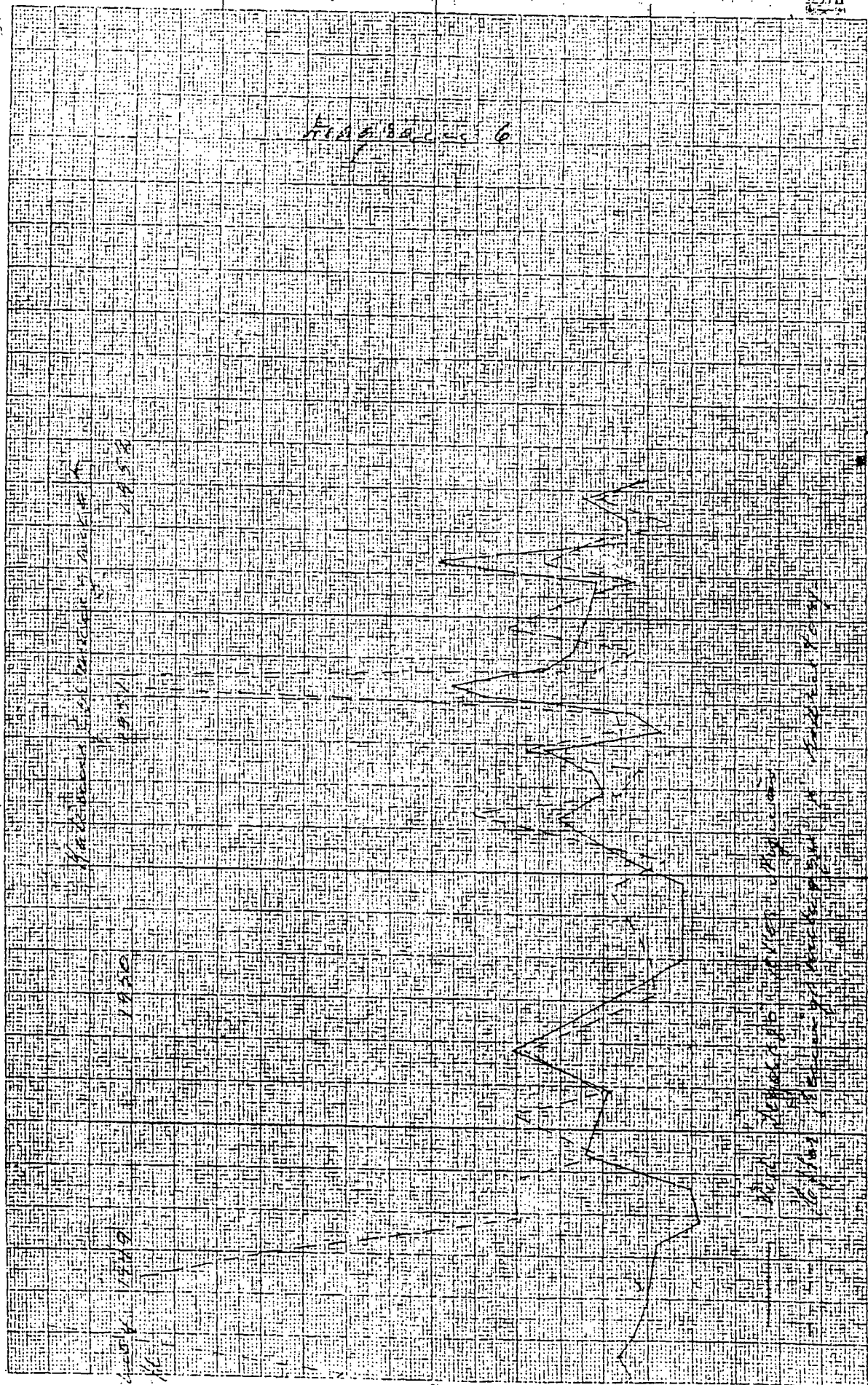


Figure 6



Bortsett från de föroreningar, som utsläppts under störningsperioderna och den höga fenohalten är vattnet i Fronnesta-bäcken av bättre kvalitet än vattnet i Kvismare kanal. För att undvika föroreningar av vattnet inom fabriksområdet bör allvarligt övervägas, om icke bäcken borde kulverteras inom verket. Den kvantitet vatten, som efter bäckens bortkoppling från avloppvattensystemet, skall pumpas upp på askhögar och passera reningsdammarna blir då betydligt mindre. Reningen skulle bli mycket effektivare och en driftstörning skulle ha betydligt mindre inverkan på vattenkvaliteten än vad den nu har.

Lukten av bensen eller fotogen kvarstår fortfarande på vattnet, understundom ända ned till bäckens utflöde i kanalen. Det blir nog svårt att helt bli av med denna lukt. Den bör dock minska i och med att belastningen på reningsdammarna blir lägre.

VII. Aktuella problem för det kommande året.

Tyvärr måste man nog räkna med att undersökningarna över den katalytiska raffineringen och kolväteoxidationen även under det kommande året komma att drivas i mycket liten omfattning. Syre- och konverteringsproblemet måste i första hand lösas. I den mån utländska skiffrar anlända, komma de att undersökas. För bränningen av koksen in situ skall studeras genom fältförsök. Halvstora anläggningar för rening av rökgaserna komma att uppföras. Driftsforskningen kommer att intensifieras, impregneringsundersökningen kommer troligen att avslutas samt nya, bättre och snabbare analysmetoder hoppas vi kunna få fram. Möjligheten att använda skifferaska för cementframställning skall studeras i samarbete med Dansk Andels cement.

Närkes Kvarntorp 1 augusti 1952.

B. Stjernberg

R e d o g ö r e l s e

Över verksamheten vid Svenska Skifferolje AB:s laboratorium
i Kvarntorp arbetsåret 1943.

Innehållsförteckning.

	Sid.
I Inledning	1
II Oljeproblem	2
1 Jämförande undersökningar av de fyra oljetyperna.	2
2 Raffinering	6
a Flygbensin	16
b Bilbensin	17
c Lätt fotogen	18
d Lysfotogen	20
e Smörjolja och transformatorolja	20
III Aska och koksproblem	23
1 Kali- och lerjordsframställning	23
a Enligt Hultman-Collenberg	23
b Kaliframställning enligt autoklavmetoden	24
c Den basiska uppslutningsmetoden	26
2 Gasbetong	29
3 Jordbrukskalk	30
IV Gasproblem	30
1 Gasens sammansättning	30
2 Anrikning på aktivt kol	31
3 Anrikning genom djupkylning	31
4 Isopropylalkohol och diisopropyleter	40
5 Polybensin	41
V Aktuella problem för det kommande arbetsåret ...	41

Laboratoriets verksamhet arbetsåret 1943.

I. Inledning.

Bolagets laboratorium i Kvarntorp stod den 1 januari 1943 färdigt att tagas i bruk i sin helhet. Tyvärr var utrustningen mycket ofullständig, men denna har under året kompletterats. På grund av leveranssvårigheter saknas dock ännu en del ganska nödvändig apparatur.

Målet för laboratoriets verksamhet har varit att öka kunskaperna om de olika skifferprodukternas egenskaper och att med snabbaste och mest ekonomiska metoder omsätta dessa kunskaper i praktiska resultat. Samtidigt med att visserligen verksamheten på detta sätt dirigerats mot vissa uppställda mål har dock den enskilde forskaren på laboratoriet lämnats full frihet att välja de metoder, som han efter samarbete med sina medhjälpare och efter diskussion med övriga kolleger inom laboratoriet funnit vara de lämpligaste.

Hittills ha i huvudsak följande problem upptagits till behandling: Att utföra en jämförande undersökning av oljeprodukterna och ur dessa isolera vissa fraktioner samt raffinera och förädla dessa på lämpligaste sättet, att ur koksen och askan utlaka kalium och aluminium och att undersöka möjligheten att använda skifferresterna som byggnadsmaterial samt att ur gasen genom adsorption på aktivt kol eller genom djupkylning under tryck framställa på kolväten anrikade fraktioner, som äro lämpliga för framställning av polybensin eller som genom kemiska omsättningar kunna överföras i kemiskt värdefulla produkter, såsom isopropylalkohol och diisopropyleter. Parallellt med dessa forskningsuppgifter ha förutom rena driftsanalyser såsom bestämning av spec. vikt, flampunkt, vattenhalt, gasanalyser av olika slag, Fischer- och A.S.T.M.-destillationer samt vattenanalyser till ett sammanlagt antal av i medeltal cirka 125 st. per dygn, även driftsundersökningar av många-handa slag förekommit.

De flesta analysmetoderna ha systematiskt genomarbetats och på grund av skifferprodukternas alldeles speciella natur ha i många fall metoderna måst revideras.

Laboratoriet har i stort varit organiserat på olika avdelningar, ett drifts- och kontrolllaboratorium /civ.ing. Pettersson/, en forskningsavdelning /civ.ing. Hammar och Hellestam/ och ett halvt tekniskt laboratorium /civ.ing. Peters, under årets senare del civ.ing. Larsson/. Som djupkylningsexpert har anlitats doktor Steckel. Dessutom har på grund av Ljungströmsoljans alldeles speciella natur särskild personal avdelats för undersökning av denna olja /civ.ing. Sundén/.

För att fullständiga denna rapport med andra under året utförda undersökningar över skifferprodukter komma här nedan också i korthet att beröras undersökningar, som utförts på andra institutioner delvis i samarbete med Kvarntorpslaboratoriet.

II. Oljeproblem.

Av de vid verket framkommande oljeprodukterna är det i huvudsak de lättaste fraktionerna, alltså gas- och råbensinerna samt fotogenen som underkastats ingående kemisk undersökning. Parallellt härmed har förädling av dessa undersökts i detalj.

1. Jämförande undersökningar av de fyra oljetyperna.

Fraktionering av de fyra oljetyperna utfördes medelst en Hempel-kolonn på 35 cm och framgår av tabell I. I denna återfinnas dessutom några fysikaliska data på 170° s fraktioner. Som synes avviker Ljungströmsoljan helt från de tre ugnsbensinerna, som sinsemellan äro varandra mycket lika.

Tabell I.

O l j a	Destillat 1 % Jod-		tal	n_D^{20}	d_4^{20}	% C	% H	% S	H:C
	<170°	170-230°							
			Hübl						
<u>Bergh</u>	9	13,5	141	1,4470	0,7930	85,88	12,33	1,30	1,71
<u>I.M.</u>	11,5	15,0	142	1,4487	0,7927	85,37	12,09	1,15	1,69
<u>Rockesholm</u>	10,5	14,0	138	1,4493	0,7951	85,75	12,48	1,04	1,74
<u>Ljungström</u>	32,0	18,5	64	1,4328	0,7676	85,17	13,17	0,83	1,84

Ljungströmsoljan håller alltså icke mindre än 50,5 % kolväten under 230°, medan av ugnsbensinerna IM-oljan är den lättare med 26,5 % och Bergh den tyngre med 22,5 % under 230°.

För att undersöka sammansättningen av en 70 - 170° s fraktion med en genomsnittlig kokpunkt på 130 å 140° /= 50 % - kokpunkt/ har bensinen efter förrefinering med lut och 50 %-ig svavelsyra underkastats en behandling med 90 %-ig svavelsyra, tills jodtalet blev 0. Den härvid erhållna olefinfria bensinen nitrerades, varigenom aromaterna avlägsnades. Den återstående paraffin-naftenblandningen analyserades på så sätt att ur förhållandet H:C och brytningsindex n_D^{20} beräknades halterna paraffiner och naftener under den approximationen, att endast följande tre kolväten skulle finnas:

$$C_9H_{20} \quad H:C = 2,22, \quad n_D^{20} = 1,40$$

$$C_8H_{16} \quad H:C = 2,00, \quad n_D^{20} = 1,43$$

$$C_8H_{10} \quad H:C = 1,25, \quad n_D^{20} = 1,50$$

Dessa ha valts som medelvärden med hänsyn till kokpunkten. I tabell II återfinnas data på råbensin, olefinfri bensin och aromatfri bensin.

Tabell II

Bensin	Metod	Jodtal /Hübl/	n_D^{20}	d_4^{20}	% H	% C	% S	H:C	Anilin- punkt
	<u>Bergh</u>	140	1,4531	0,8049	12,33	85,88	1,30	1,71	16,0
Råbensin	<u>I.M.</u>	142	1,4487	0,7927	12,19	85,53	1,15	1,73	15,5
	<u>Rockesholm</u>	142	1,4490	0,7961	12,48	85,75	1,04	1,74	17,5
	<u>Ljungströms</u>	64	1,4328	0,7676	13,17	85,17	0,83	1,84	36,0

	<u>Bergh</u>	0,3	1,4174	0,7455	15,07	84,80	0,0	2,12	68,5
	<u>I.M.</u>	0,3	1,4148	0,7380	15,22	85,08	0,0	2,13	67,0
Olefin-	<u>Rockesholm</u>	0,3	1,4156	0,7402	15,09	84,86	0,0	2,12	67,0
fri ben-	<u>Ljungström</u>	0,3	1,4137	0,7314	15,12	85,10	0,0	2,11	63,5
sin									

	<u>Bergh</u>	--	1,4145	0,7406	15,06	84,85	--	2,12	70,5
	<u>I.M.</u>	--	1,4110	--	15,39	84,83	--	2,16	70,0
Aromat-	<u>Rockesholm</u>	--	1,4110	0,7334	15,30	84,83	--	2,15	70,3
fri ben-	<u>Ljungström</u>	--	1,4081	--	15,44	84,87	--	2,17	69,5
sin									

För de olika bensinerna erhöles följande halter i procent:

	Olefiner	Aromater	Naftener	Paraffiner
<u>Bergh</u>	70	3	13	14
<u>I.M.</u>	72	1	9	18
<u>Rockesholm</u>	69	2	10	19
<u>Ljungström</u>	44	5	14	37

Olefinhalten bestämd enligt denna metod blir troligen något för hög, medan aromathalten blir något för låg. Olefinerna synas att döma av jodtal och kol-väte-förhållandet vara enkelt omättade av bicyklisk natur och för fraktionen 130 - 140° av ungefärlig sammansättning C_8H_{12} eller C_9H_{14} . Detta styrkes av brytningsindex och spec.vikt.

Parallellt med ovanstående undersökningar ha ganska omfattande försök utförts för att utröna, hur mycket s.k. gasbensin det finns i gasen efter lättoljekondensatorerna och under vilka betingelser denna gasbensinmängd bäst skall kunna utvinnas. Det finnes ingen möjlighet att inom ramen för denna redogörelse ens tillnärmelsevis medtaga alla försöken, varför endast resultaten från Ljungströmsanläggningen skola anföras. Dessa äro för övrigt i stort sett analoga med dem från ugnarna.

Av sammanfattningsdiagrammen I och II framgår, att en avsevärd skillnad föreligger mellan olika oljors absorptionsförmåga samt att en sänkning av absorptionstemperaturen medför en avsevärd ökning i absorptionseffekt. En oljas absorptionsförmåga synes tilltaga med minskad halt av lättare kolväten. Om oljan å andra sidan innehåller större mängder tunga kolväten synes detta åter nedsätta dess absorptionsförmåga. En olja med ett relativt trångt kokpunktsintervall, exempelvis mellan 180 - 270° eller kanske ännu hellre 190 - 260°, förefaller vara den bästa absorptionsoljan.

Diagram I.

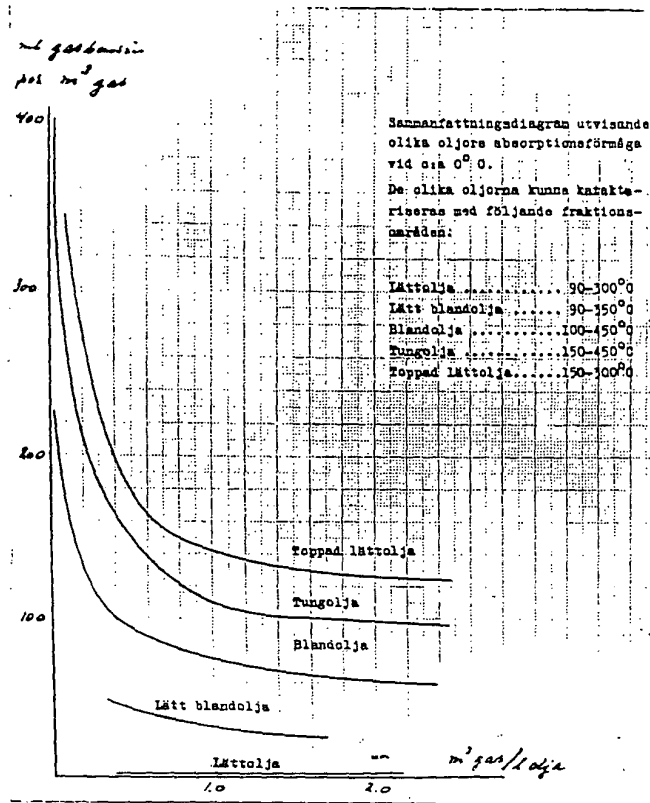
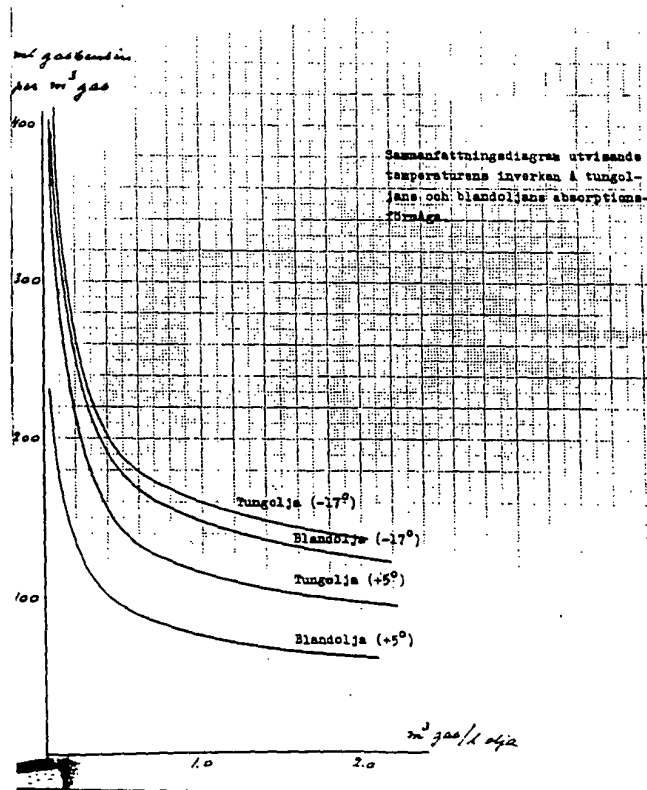


Diagram II.



Vad själva gasbensinen beträffar, synes denna i kvalitet vara i det närmaste oberoende av den absorptionsolja, som användes. Dock synes försöken ge vid handen, att en lättare olja trots ett sämre kvantitativt utbyte vid absorptionen ger en lättare gasbensin /spec.vikt 0,68/ än en tyngre olja ger under i övrigt samma absorptionsbetingelser /spec.vikt 0,72/.

En sänkning av absorptionstemperaturen medför en avsevärd ökning i absorptionseffekt. Temperaturinflytandet synes vara störst för de lättare oljorna och minst för de tyngre. Den gasbensin, som utvinnes genom absorption vid låg temperatur, är lättare än den som utvinnes vid högre temperatur under i övrigt samma absorptionsförhållanden.

Som av diagrammen framgår är absorptionen för alldeles "färsk" olja mycket stark. Den avtager emellertid mycket snabbt med mätningen. Diagrammen ha i stort sett ett hyperbel-liknande utseende.

Man bör alltså för att utvinna maximal mängd gasbensin utan att för den skull helt bortse från dennas kvalitet som absorptionsolja använda en trångt avgränsad fraktion av fotogen- eller möjligen lätt solaroljekvalitet och arbeta under kylning samt avdriva gasbensinen så fullständigt som möjligt från absorptionsoljan. Dessutom bör mättningsgraden hållas låg. I en liten försöksanläggning på Ljungströmsfältet komma lämpliga betingelser i driftsskala att utarbetas.

Av tabell III framgår halten gasbensin vid de olika ugnarna.

Tabell III.

Ugnsmetod	g pr m ³ rågas	g pr m ³ rengas	m ³ rågas pr ton insatt skiffer	kg pr ton insatt skiffer	Gasbensinens spec.vikt.
Bergh I	64	72	104	6,66	0,74
Bergh II	73	80	106	7,74	0,74
I.M.	161	220	39,5	6,36	0,72
Rockesholm	80	91	120	9,60	0,76
Ljungström	73	94	1000 x/	73,0 x/	0,72

x/ per m³ producerad olja.

Som synes är I.M.-gasen den rikaste, men då per ton insatt skiffer I.M.-ugnen ger den minsta gasmängden kommer denna och de övriga ugnarna att ha ungefär lika stor andel i den producerade gasbensinkvantiteten. Gasbensinen från I.M.-ugnen och Ljungströmsanläggningen är kvantitativt bäst, medan den från Rockesholms-ugnen är av sämre kvalitet än de tre övriga.

Tabell IV innehåller de under tiden mars - december vid de olika ugnarna beräknade gasbensinmängderna i ton och i procent, den till gasbensinanläggningen ingående gasbensinkvantiteten samt den i anläggningen utvunna mängden. Verkningsgraden har alltså i genomsnitt under denna tid varit 0,82. Denna torde för närvarande, om lämplig

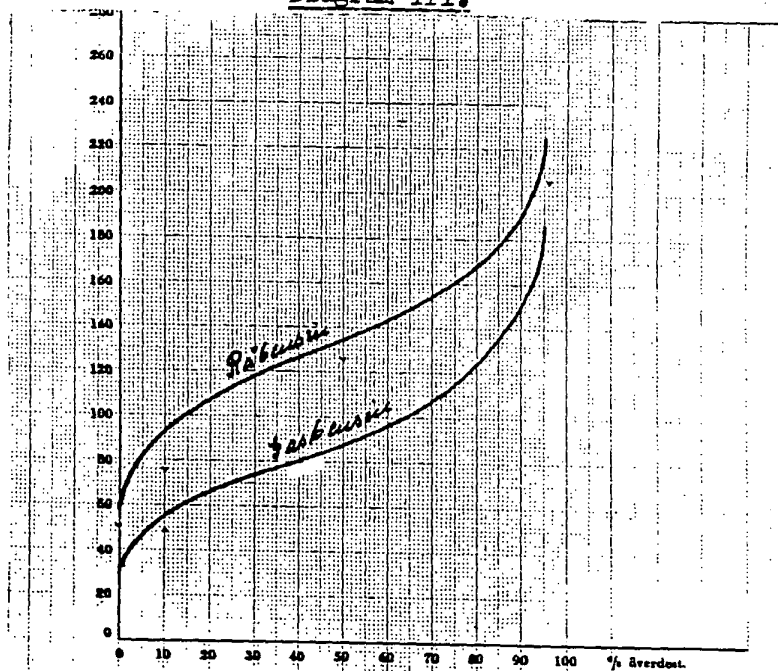
tvättolja användes och kylmaskineriet utnyttjas fullt, kunna sättas till cirka 0,90. Ovanstående data anföras med reservation, emedan enligt driftsledningen på grund av de i verket uppmätta gasmängderna osäkra måtanordningar/äro behäftade med vissa okända fel. Korrektion är gjord för från tvättolja kommande gasbensin.

Tabell IV.

Gasbensin- mängd	Bergh I	Bergh II	I.M.	Rockasholm	Ljungström	Totalt
i rågasen i ton	882,0	1031,4	945,6	1045,2	228,6	4132,8
" " " %	21,34	24,96	22,88	25,29	5,53	100
från ugnarna till gasbensinanl. ingående mängd i ton	662,81	775,25	710,64	785,50	171,76	3106,0
I gasbensinanl. utvunnen mängd i ton	544,2	636,5	583,4	644,9	141,0	2550,0

I diagram III äro destillationskurvor enligt A.S.T.M. för en normal råbensin och en normal gasbensin införda.

Diagram III.



2. Raffinering.

Bensinen innehåller förutom kolväten i huvudsak som icke önskvärda beståndsdelar svavelväte, fenoler, pyridinbaser, vissa hartarbildande ämnen samt svavelföreningar av ännu till största delen okänd natur.

De försök, som äro utförda för att närmare fastställa hur svavlet är bundet i bensinen, medtagas icke i denna rapport, enär undersökningen icke är slutförd.

De sura beståndsdelarna svavelväte, merkaptaner och fenoler, borttagas lätt med natronlut, medan pyridinbaserna lätt utlösas med syra. Lut- resp. syraextrakten bearbetas för närvarande på fenoler och pyridiner. Med extrakten följa också en del "neutrala oljor", som äro svavelrika och bestå av tjärartade ämnen. Försök pågå att försöka isolera dessa svavelföreningar för att på så sätt möjligen komma på spåren de i bensinen befintliga svavelföreningarna. En med 10 %-ig lut och 50 %-ig svavelsyra förbehandlad och destillerad råbensin håller fortfarande cirka 1 % svavel.

Enligt litteraturen uppgives, att svavel i vanlig bensin i allmänhet utgöres av merkaptaner, men undersökningar på skifferbensin utvisa, att merkaptaner ej förekomma annat än spårvis i denna. Med 10 %-ig lut förbehandlad bensin påverkas ej märkbart av även stark lut vid högre temperaturer. Bensinen ger tydligt "doctor test", men halten merkaptaner är som svavel räknat högst 0,1 %. Avsvavlingsmetoder, som endast taga sikte på merkaptaner ha därför icke närmare undersökts. Vid behandling med flytande svaveldioxid eller med bauxit erhålles en viss raffinering, i det bensinens stabilitet avsevärt förbättras, medan endast obetydlig avsvavling erhålles.

Metallklorider uppgivas användas för raffinering av bensin, varvid svavelhalten skulle sänkas. Det har emellertid konstaterats, att de flesta klorider vare sig i lösning eller i fast tillstånd ~~synas~~ ha någon avsvavlande inverkan på skifferbensin. Om däremot bensinen destilleras med zinkpulver under inledning av klorvätegas och destillatet tvättas med lut samt fraktioneras upprepade gånger över fast natriumhydrat uppnås en viss avsvavling. Risk för att den raffinerade och stabila bensinen kommer att hålla en liten mängd klor föreligger dock. Aluminiumklorid har avsvavlande förmåga men parallellt med avsvavlingen förlöper en kraftig polymerisation och förhartsning av bensinen, som dessutom under vissa betingelser upptager en liten mängd klor. För övrigt äro dessa metoder mycket svåra att tekniskt utnyttja, varför större arbete icke nedlades på dessa processer utan i stället undersöktes konc. svavelsyras avsvavlande förmåga.

En serie försök utfördes på följande sätt: Ugnsbensin i kokpunktsintervallet 100 - 170° och svavelsyra av olika koncentrationer kylades var för sig till cirka -18°C. 10 viktsprocent svavelsyra tillsattes bensinen. Under en viss tid omskakades den inhomogena blandningen kraftigt, varefter syran med syrabeck avtappades. Bensinen gavs ytterligare en eller två liknande behandlingar. Mellan dessa uttagna bensinprover tvättades med lut och vatten samt destillerades. Resultaten av några på så sätt utförda raffineringar framgå av tabell V.

- 8 -
Tabell V.

Syrakong.		U t b y t e				Jodtal		F ä r g	
Tid 1 min.	Antal steg	Odest. bensin %	Dest. bensin %	% S < 170°	Höbl	n _D ²⁰	Efter dest.	Efter 1 mån.	
75	1	1	99	92 1,02	-	1,4349	gul	gul	
75	1	2	98	91 0,98	-	1,4350	"	"	
75	1	3	98	93 0,90	-	1,4350	"	"	
90	1	1	96	90 0,67	-	1,4347	färglös	färglös	
90	1	2	93	86 0,36	-	1,4338	"	"	
90	1	3	91	80 0,18	-	1,4330	"	"	
90	3	1	96	87 0,70	-	-	färglös	färglös	
90	3	2	93	83 0,25	-	-	"	"	
90	3	3	90	78 0,14	91	-	"	gul	
96	1	1	96	88 0,65	121	1,4335	färglös	färglös	
96	1	2	92	80 0,19	-	1,4337	"	"	
96	1	3	87	75 0,11	93	1,4333	"	gul	
96	3	1	93	86 0,30	115	1,4338	färglös	färglös	
96	3	2	87	78 0,20	97	1,4328	"	brun	
96	3	3	82	71 0,09	81	1,4325	"	"	
96	5	1	93	84 0,38	111	1,4332	färglös	färglös	
96	5	2	88	73 0,15	91	1,4326	"	brunsvart	
96	5	3	84	68 0,11	70	1,4327	"	"	

Som sammanfattning av syrabehandlingen kan anföras, att 75 %-ig svavelsyra är utan större inverkan, medan 90 %-ig syra sänker svavelhalten till 0,1 - 0,2 % och konc. syra till 0,02 - 0,10 %. Om bensinen blott gives 1-stegsbehandling synes ökad skaktid ge bättre avsvavling. Användes 2-stegsbehandling, har ökad skaktid föga inverkan på svavelhalten, medan däremot förlusterna öka. 3-stegsbehandling ökar förlusterna utan att sänka svavelhalten märkbart. 1 minut per steg tycks vara fullt tillräcklig tid. Vid längre reaktionstider än 5 - 10 minuter ökar svavelhalten, vilket beror på att bensinen utlöser ur syratjärnen en svavelhaltig olja.

För att undersöka den konc. svavelsyrans avsvavlande förmåga på olika fraktioner utfördes liknande försök som de föregående med tre olika fraktioner. Resultatet framgår av tabell VI /reaktionstid 1 minut/.

Tabell VI.

Ingående fraktion	Antal steg	U t b y t e			Jodtal H ₂ O	n _D ²⁰	F ä r g	
		Odest. bensin %	Dest. bensin %	% S <170°			Efter dest.	Efter 1 mån.
<100°	1	94	90	0,32	138	1,4031	färglös	färglös
<100°	2	86	78	0,36	114	1,4010	"	"
<100°	3	81	71	0,37	97	1,3919	"	"
100 - 170°	1	95	88	0,67	121	1,4335	färglös	färglös
100 - 170°	2	92	80	0,19	-	1,4337	"	"
100 - 170°	3	87	75	0,11	93	1,4333	"	gul
170 - 230°	1	94	90	0,95	105	1,4697	brun	mörk
170 - 230°	2	90	84	0,55	101	1,4682	gul	"
170 - 230°	3	87	81	0,30	93	1,4676	ljusgul	"

För fraktionen under 100° erhålles alltså blott en sänkning av svavelhalten till 0,4 %, för fraktionen 100 - 170° till 0,1 % och för fraktionen 170 - 230° till 0,3 %. För fraktionen under 100° sänkes ej svavelhalten genom fortsatt inverkan av syra, för fraktionen 170 - 230° synes detta vara möjligt.

Vid liknande försök med Ljungströmsbensin erhöles i stort sett överensstämmande resultat. Dock framgick klart, att fullgod avsvavling erhöles redan med reaktionstider under 1 minut och med mindre mängder svavelsyra. Detta gällde även 100°-fraktionen. Jodtalet synes kontinuerligt minska med ökad kontaktid. Resultaten framgå av diagram IV - IX.

Diagram IV.

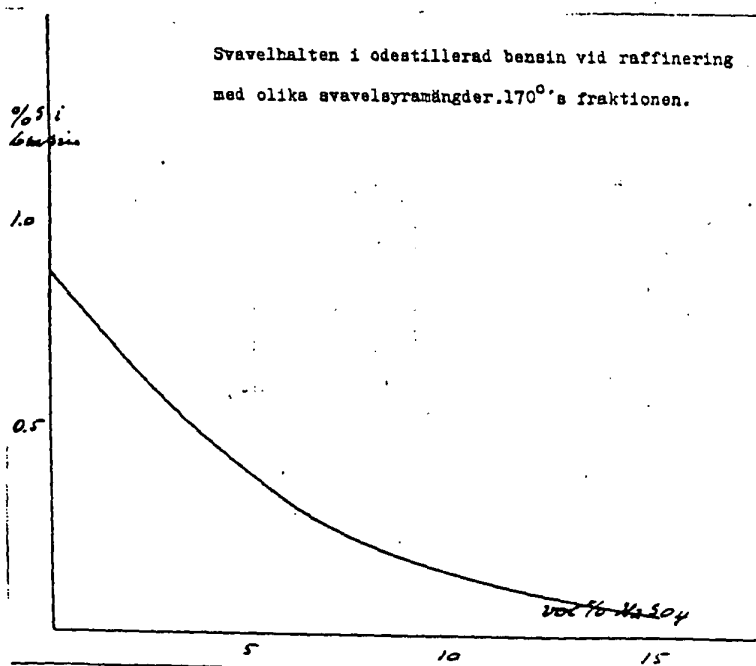


Diagram V:

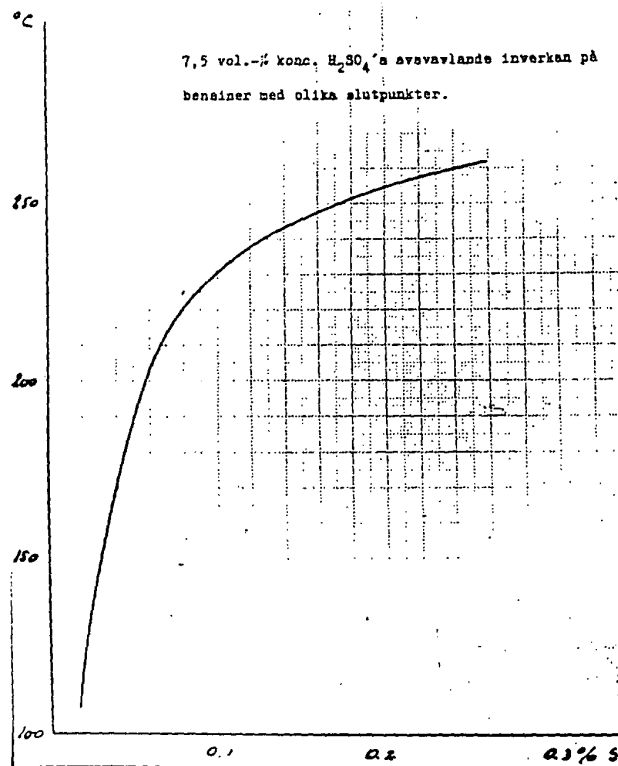
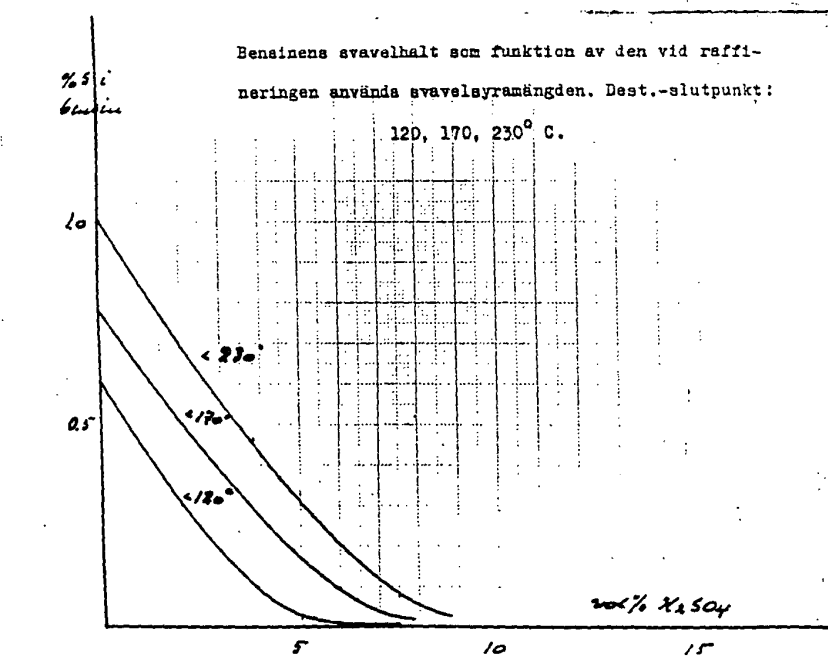


Diagram VI:



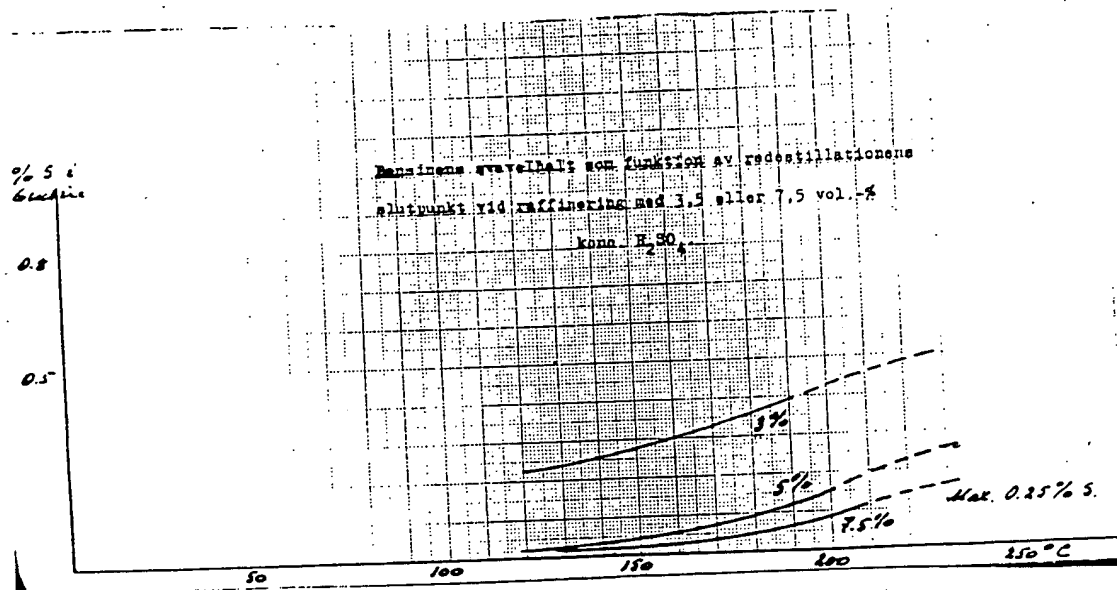


Diagram VIII.

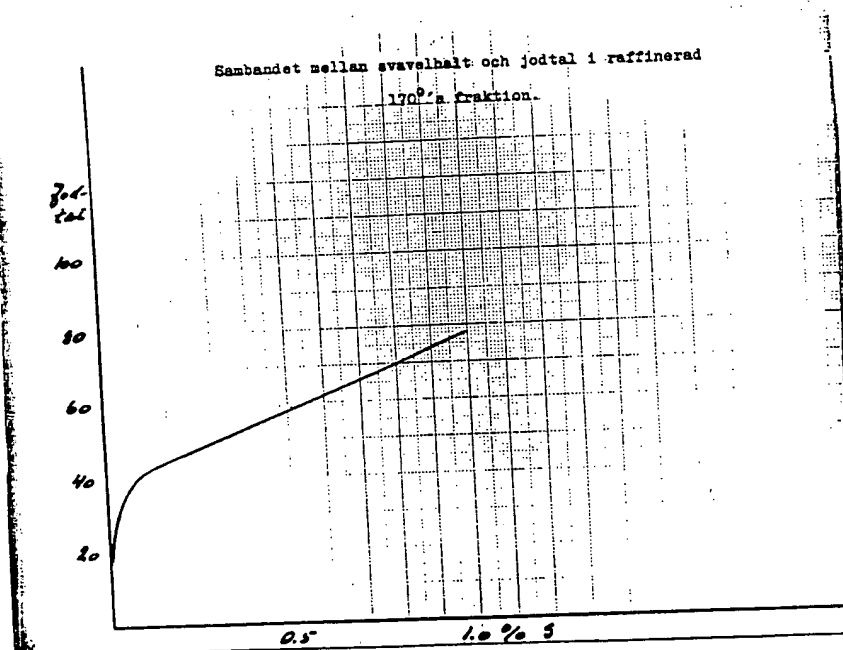
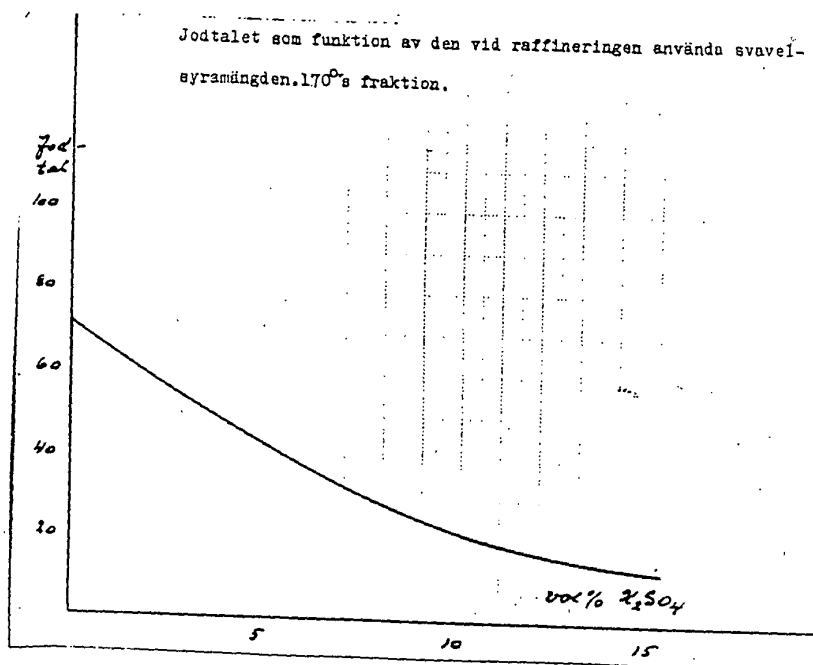


Diagram IX.



Försök att raffinera med oleum ha också utförts, men den raffinerade bensinens färgstabilitet tycktes bli mindre god. Dessutom sänktes jodtalet oproportionerligt mycket i förhållande till svavelhalten, samtidigt med att förlusterna blevo större än vid raffinering med konc. svavelsyra med hänsyn tagen till samma avsevavlingseffekt.

Vid svavelsyrabehandling bildas bl.a. mono- och dialkylsvavelsyraestrar, av vilka de förra äro lösliga i syran, medan de senare stanna i oljan. Dessa äro högkokande men tåla blott en temperatur av cirka 130°. Vid denna temperatur sönderfalla de under svaveldioxidavspaltning. En bensinfraktion 100 - 170° har på vanligt sätt givits en svavelsyrabehandling i tre steg. Den tvättade bensinen har delats i tre delar. En del har destillerats vid vanligt tryck, en del med vattenånga över alkali och därefter vid vanligt tryck, medan den tredje delen har destillerats vid 3 mm tryck.

Av tabell VII framgår att vid vakuumdestillation blir svavelhalten lägre än vid destillation under vanligt tryck, vilket just beror på att i senare fallet arbetstemperaturen blir så hög, att svaveldioxidavspaltningen sätter in. Bensinen, som överdestillerar, blir mer eller mindre starkt gulfärgad och ytterst instabil, i det att harts utfälls ur densamma redan efter några timmar. Svaveldioxiden har givetvis avlägsnats ur destillatet genom tvättning med natronlut, men trots detta synes färg och stabilitet bli försämrade. Lägsta svavelhalt och maximal stabilitet erhålles, om destillationen utföres i vakuum. Ett annat förhållande, som i detta sammanhang kan påpekas, är, att endast ytterst svag svaveldioxidavspaltning äger

13 -
Tabell VII.

Syra konc.	Tid i min.	Antal steg	Odest. bensin %	Dest.sätt	Dest. bensin <170 %	% S	Färg Efter dest. 1 mån.
90	3	3	90	Vanl. tryck	78	0,14	färglös färglös
90	3	3	90	Vakuum	82	0,09	" "

96	3	3	82	Vanl. tryck	70	0,05	färglös gul
96	3	3	82	Vattenånga jämte vanl. tryck	67	0,03	" färglös
96	3	3	82	Vakuum	71	0,02	" "

rum vid redestillation av enbart tyngre bensinfraktioner med exempelvis kokpunkt över 120°, om dessa svavelsyrabehandlats var för sig utan närvaro av lägre fraktioner. Orsaken härtill är tydligen den, att de för svaveldioxidavspaltningen ansvariga dialkylestrarna huvudsakligen härröra från de lättare fraktionerna med deras små reaktionsbenägna olefiner, medan de högre fraktionernas olefiner ej förmå bilda dialkylestrar med svavelsyra. Om därtill kontakttiden vid raffineringen hålles så kort som möjligt /1 minut eller därunder/ inträder knappast någon märkbar svaveldioxidavspaltning. Denna reaktionstid är tydligen för kort för bildning av större mängder dialkylestrar.

Förlusterna vid syraraffineringen fördela sig dels på destillationsresten, dels på av svavelsyran utlösta produkter.

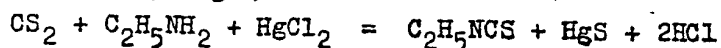
Destillationsresten /polymerisatet/ ökar i mängd med ökad syrabehandling, medan polymerisationsgraden /molekylvikten/ påverkas i mindre grad. Svavelhalten, som ökar kraftigt i de högre fraktionerna av destillationsresten, härrör sannolikt till större delen av svavel från bensinen och blott till en mycket liten del från svavelsyrastrar.

Syratjäran håller både oljor och vattenlösliga produkter: Oljorna, som utgöra den större delen, är mer högkokande än destillationsresterna och hålla mycket svavel /cirka 5 %/ av obekant natur. Mängden ökar med ökad syrabehandling, medan polymerisationsgraden blott ändras föga.

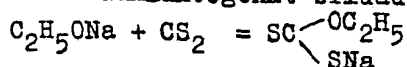
Det finns ett flertal metoder, enligt vilka syratjäran kan bearbetas. Sålunda kan man bränna densamma, vilket naturligtvis är förenat med stora apparatsvårigheter. Man kan kombinera bränningen med en anläggning för framställning av svavelsyra. Båda metoderna torde emellertid ställa sig oekonomiska i förhållande till de metoder, vid vilka oljan tillvaratages. I senare fall behandlas tjäran antingen med ånga enbart eller med vatten och ånga. Genom att i värme blanda syratjäran med vatten skiljer sig denna i ett övre skikt av olja och ett undre skikt av utsp. syra. Värmes blandningen längre tid bildas ett tredje skikt av beck, som lägger sig mellan oljan och syran. Bästa sättet att få ned oljehalten i syran visade sig vara att tillsätta cirka 25 % vatten

och därefter inleda ånga, tills syrakoncentrationen blev 50 - 55 %. Vid en ångförbrukning av omkring 12 % blev oljehalten i syran 1,5 - 2 %. Genom denna behandling bildades inget beck och ingen nämnvärd polymerisation av oljan ägde rum. Syramängden i oljan blev omkring 1 %. Man torde på så sätt kunna återvinna mer än 50 % av den av syran utlösta oljan och cirka 90 % av syran i form av 50 %-ig sådan. Den återvunna oljan är användbar som pannbrännolja.

Som tidigare omnämnts undergår vid svavelsyrabehandling svavelhalten i fraktionen under 100° en sänkning blott till 0,4 %. Detta svavel härrör praktiskt taget helt och hållet från kolsvavla. Vid destillation av denna fraktion med etylamin och kvicksilverklorid erhöles en svart fällning av kvicksilversulfid, samtidigt med att svavelhalten sänktes betydligt.



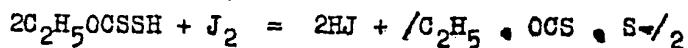
Senapsoljan kunde emellertid ej påvisas. Denna utfällning av kvicksilversulfid erhöles vid behandling av alla fraktioner under 60°. Kolsvavlan påvisades mera direkt genom att behandla bensinen med alkoholisk lut då natriumxantogenat bildades.



Vid surgöringen av den alkaliska lösningen med ättiksyras och tillsats av kopparsulfatlösning utföll kopparxantogenatet.

Kolsvavlan har också utfällts med piperazin och trietylfosfin. I båda dessa fall bildas dubbelföreningar av kolsvavla och resp. förening.

Enklast bestämdes halten kolsvavla så, att denna överfördes i xantogenat, varefter lösningen surgjordes och den bildade xantogenvätesyran titrerades med jod.



Halten kolsvavla i bensinfraktionen under 75° är mycket olika allt efter den metod, enligt vilken bensinen har framställts. För Bergh erhöles 1,6 %, för Rockesholm 0,5 %, för I.M. 0,2 %, medan i Ljungströmsbensinen blott osäkra spår kunde påvisas. I gasbensinen är kolsvavlehalten cirka 0,5 %. Kolsvavlan måste avlägsnas, om en högoktanig flygbensin skall framställas. Kolsvavla nedsätter nämligen bensinens blykänslighet.

Olika metoder att avlägsna kolsvavlan ha undersökts, såsom turbinering med gult svavelammonium, turbinering med ammoniaknatriumhydratlösning, kokning med kalk, turbinering med kalkvatten, behandling med hypokloritlösning eller med alkoholisk lut. Av dessa metoder har den sista visat sig vara den lämpligaste.

De nu avslutade raffinering- och avsvavlingsundersökningarna, som också utförts i halvstor skala, hava resulterat i att en anläggning för raffinering och destillation av en bensin med en kokpunkt under 230° håller på att byggas. De produkter, som i denna anläggning främst skola kunna erhållas, äro flygbensin, bilbensin och lätt fotogen.

Själva raffineringen kommer att företagas på följande sätt:

1. Förraffinering med 10 %-ig natronlut och eventuellt med 50 %-ig svavelsyra. En sådan förbehandling med 50 %-ig svavelsyra medför möjligen, att en mera färgstabil produkt erhålles.
2. Huvudraffinering med upp till 30 vikts-% 96-98 %-ig svavelsyra i ett, två eller tre steg med möjlighet att hålla en reaktionstemperatur av 20° eller därunder och en kontakttid på 1 - 4 minuter. För att skona bensinen så mycket som möjligt sker behandlingen i första steget med syratjära från andra eller tredje steget. Även i andra steget skall en raffinering kunna ske med tjära från tredje steget.
3. Vid Ljungströmsbensinen, som är mycket lätt att raffinera och icke håller kolsvavla, tvättas den sura bensinen med vatten och neutraliseras med lut, varefter den går till redestillationsanläggningen.
4. Vid gas- och råbensin från ugnarna behandlas den med vatten tvättade sura bensinen under en tid av 15 - 45 minuter med metyl- eller etylalkoholisk lut. Sprit-bensinlösningen uttvättas med vatten i två steg. För uttvättning av 10 vol-% metanol räcker 5 vol-% vatten. I bensinen återstår efter en sådan uttvättning 0,002 g NaOH per liter och 0,001 g natriumxantogenat. Bensinen går till redestillationsanläggningen, medan sprit-vattenlösningen går till en spritkolonn, där spriten avdestilleras.

Redestillationen sker i en anläggning, som består av tre kolonner. I den första avdestilleras under ett tryck av cirka 0,5 atö en fraktion under 100° , i den andra, som arbetar vid 90 %'s vakuum och i vilken arbetstemperaturen är högst 120° , en fraktion i kokpunktsintervallet 100 - 170° , medan i den tredje kolonnen vid 95 %'s vakuum avdestilleras en fraktion mellan 170 och 230° . Destillationsresten avgår som pannbrännolja. Allt efter behovet skall mellan första och andra eller mellan andra och tredje kolonnerna kunna inkopplas en förtvålningsapparat, i vilken vid 130° eventuellt bildade dialkylsvavelsyrastrar skola under tryck förtvålas med 1 %-ig natronlut, varigenom risken för svaveldioxidbildning vid destillationen elimineras högst väsentligt. För alla eventualiteters skull äro kondensatorerna efter tredje kolonnen utförda i syrabeständigt material.

Utbytet av de olika fraktionerna varierar naturligtvis med raffineringsintensiteten, likaså den egentliga förlusten. Denna torde, om syratjäran ångbehandlas och oljorna däri tillvaratagas, hålla sig under 10 %.

Av utförda laboratorieförsök att döma torde efter fullständig utbyggnad och efter färdigställande av raffinerings- och destillationsanläggningen per år kunna produceras 14000 m³ flygbensin, 10000 m³ bilbensin /kokpunkt < 170° / och 8500 m³ lätt fotogen /kokpunkt $170 - 230^{\circ}$ /.

a. Flygbensin.

På laboratoriet har framställts en flygbensin med de data, som återfinnas i tabell VIII och med den i diagram X återgivna A.S.T.M.-kurvan. Strävan vid raffineringen har varit, att avsvavla så långt, att blykänsligheten blivit tillräckligt hög. Denna svavelhalt torde ligga vid 0,05 % eller något därunder. Flygvapnets fordringar på 87-oktanig bensin äro som jämförelse också införda i tabellen. Som synes äro samtliga fordringar uppfyllda utom den fordran, att bensinen vid tillsats av 1,2 vol.-% tetractylbly skall ha oktantalet 87. Det finns dock stora utsikter, att oktantalet skall bli något högre vid raffinering i driftsskala, enär kontakttider och reaktionstemperaturer komma att kunna behärras på ett helt annat sätt än som varit möjligt vid laboratorieförsöken.

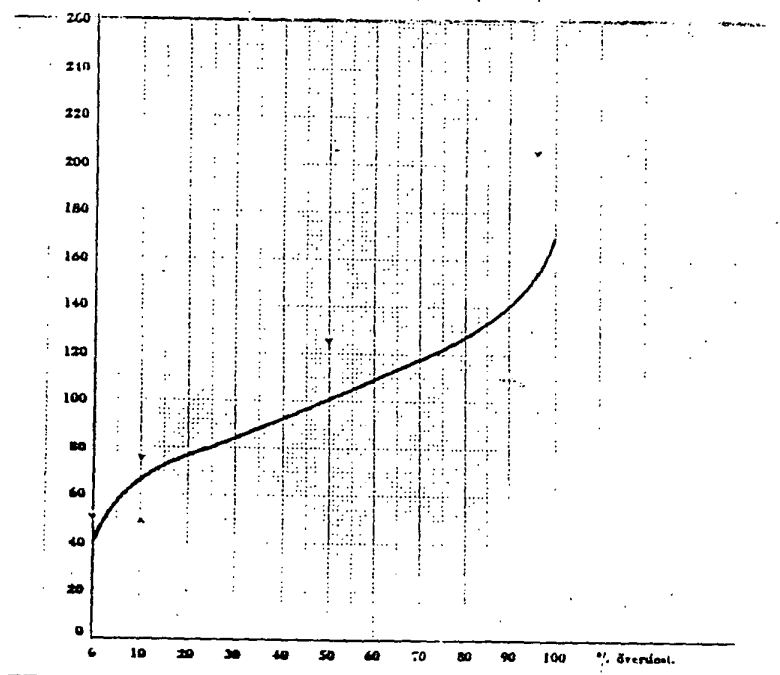
Tabell VIII.

D a t a	Flygvapnets fordringar	Flygbensin ur skifferolja
Spec.vikt	-	0,72
Ångtryck /38°C/	0,5 kg/cm ²	<0,5 kg/cm ²
Svavelhalt	-	0,04 %
Oktanvärde	-	65 - 68
Tillsats av 1,2 vol.-% tetractylbly	87	85
Anilinpunkt	-	40 - 50
Jodtal	-	90 - 100
Harts	6 mg/100 ml	2-4 mg/ 100 ml
Dest.provenligt A.S.T.M.		
50°	max. 10%	-
70°	min. 10"	10-15 %
100°	" 50"	50 %
150°	" 90"	90 "
Slutpkt ligger högst vid	180°	180°

För närvarande pågå försök att utröna, vad en mindre tillsats av flygbensin, polybensin eller diisopropyleter /se senare/ har för inverkan på bensinens oktantal. Vill man tillåta en tillsats av cirka 10% motorsprit kan man vara förvissad om, att en 87-oktanig bensin kan erhållas.

Den raffinerade bensinens stabilitet tycks i och för sig vara ganska hög. Undersökningar pågå att ytterligare höja denna genom tillsats av lämpliga inhibitorer.

Diagram X.

b. Bilbensin.

Om maximal kvantitet flygbensin skall framställas, d.v.s. all gasbensin toges i anspråk härför, blir ju helt naturligt den bilbensin, som kan produceras, av ganska tung kvalitet. Man kan tänka sig tre olika kvaliteter allt efter den slutpunkt, som väljes i destillationskurvan. Data på dessa olika kvaliteter jämte Teknologföreningens fordringar framgå av tabell IX. A.S.T.M.-kurvorna återfinnas i diagram XI. Vad bilbensinens oktantal beträffar torde detta under alla förhållanden bli tillräckligt högt, medan den låga halten av lätta fraktioner vid kallare väderlek kommer att förorsaka vissa startsvårigheter.

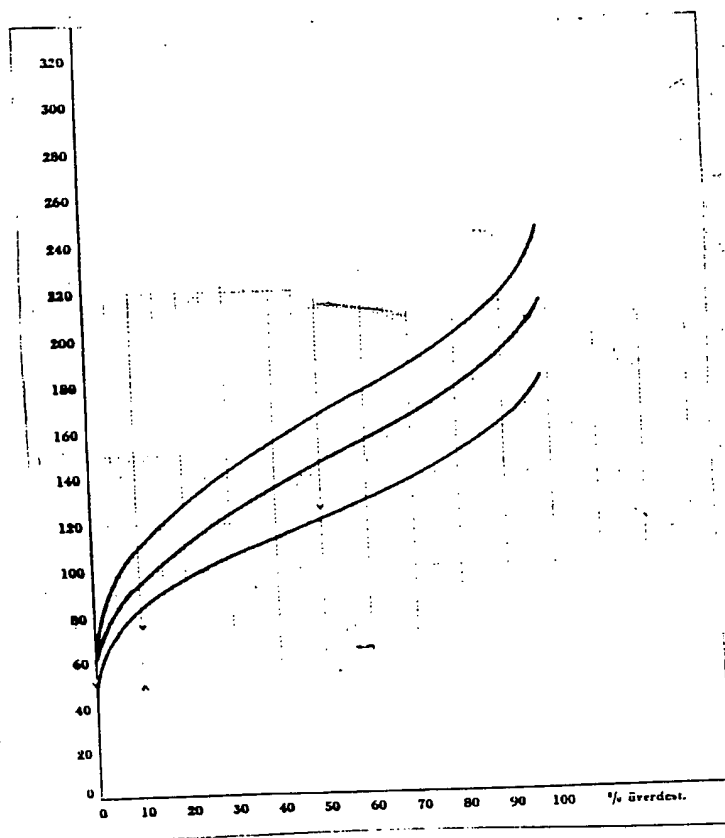
Tabell IX.

D a t a	Kokpunkt 170°	Kokpunkt 200°	Kokpunkt 230°	Teknologförs fordringar.
Dest.enl. A.S.T.M.				
Första droppen vid	45°	60°	67°	max. 50°
50°	-	-	-	" 10 %
75°	5 %	3 %	1 %	min. 10 "
125°	55 "	30 "	18 "	" 50 "
Slutpkt får ej ligga högre än	180°	210°	240°	205°
Vid slutpunkt överdest.	98 %	98 %	98 %	min. 96 %
Ångtryck	<0,5 kg/cm ²	<0,5 kg/cm ²	<0,5 kg/cm ²	0,8 kg/cm ²
Oktantal	ca. 70	ca. 70	ca. 70	min. 65
Svavelhalt	" 0,4 %	" 0,5 %	" 0,5 %	-

c. lätt fotogen.

Allt efter den slutpunkt som väljes för bilbensinen, blir dels mängden fotogen dels dennas kvalitet olika /tabell X/.

Diagram XI.



Tabell X.

D a t a	Fotogen 170-200°	Fotogen 200-230°	Fotogen 170-230°
Spec.vikt	0,82	0,87	0,84
Flampunkt	34°	59°	46°
Oktantal	-	-	74
Svavelhalt	ca. 0,7 %	ca. 0,9 %	ca. 0,8 %
Dest. enl. A.S.T.M.			
Första droppen vid 150°		195°	157°
5 % vid	163°	204°	168°
50 % "	178°	215°	184°
90 % "	193°	239°	208°

Vid Oljeraffinaderiet i Nynäshamn har en stor mängd lätt fotogen framställt. Raffineringen drevs därstädes icke så långt. Kvaliteten framgår av tabell XI. Motortekniska undersökningar ha givit vid handen, att den lätta skifferfotogenen är användbar i tändkulemotorer med till cirka 8-10 HK och utgör ett fullgott bränsle bl.a. för mindre fiskbåtsmotorer. Med mindre ändringar av tändpropparna utgör den ett gott traktorbränsle. I Hesselmannmotorer är den fullt användbar, under det att en generell användbarhet i dieselmotorer troligen förutsätter inmontering av Atlas Diesels insprutnings-system med separat startbränsle.

En i Nynäshamn framställd solarolja i köpunktsintervallet 230 - 325° har också motortekniskt undersökts. Den är i stort sett av samma kvalitet som fotogenen.

Tabell XI.

D a t a	Lätt fotogen
Spec.vikt	0,84
Svavelhalt	0,95 %
Flampunkt	46°
Oktantal	74
Värmevärde /kalorimetriskt/	10540 kcal/kg
Dest. enligt	se tabell X
A.S.T.M.	fraktion 170 - 230°

I detta sammanhang kan anföras det resultat, till vilket Oljeraffinaderiet i Nynäshamn har kommit vid destillation och raffinering av 1053,9 m³ rå skifferolja av den sammansättning, som erhålles för närvarande i verket. Ingen gasbensin var tillsatt oljan.

Rå skifferolja, intaget	1053,9 m ³	
Erhållet:		
Grundflygbensindestillat		
oraff. /fraktion <170°/	105,1 m ³	10,1 %
Motorfotogen, raff.		
/fraktion 170 - 230°/	98,7	9,4
Motorbrännolja, raff.		
/fraktion 230 - 325°/	208,5	19,8
Spindelolja /2°E/	116,5	11,1
Smörjolja /8°E/	78,7	7,5
Pannbrännolja /tjock/	134,6	12,7
Använt bränsle	117,8	11,2
Förlust	194,6	18,3
Summa:	1.053,9 m ³	100,0 %

Efter verkets utbyggnad blir produkten betydligt lättare, när procentuellt den större delen av merproduktionen kommer att utgöras av I.M.- och Ljungströmsolja.

Lysfotogen är en mycket välraffinerad fotogenkvalitet. Försök att laboratoriemässigt framställa en sådan utfördes med Ljungsströmsolja, som torde vara den enda skifferolja som i detta fall kan komma ifråga. En rå fotogenfraktion på 26 % med kokpunkten 170 - 250° och spec. vikten 0,867 förbehandlades med 2 % 10 %-ig natronlut och 1,5 % 50 %-ig svavelsyra, varefter den raffinerades med 20 vol. % konc. svavelsyra i fyra steg. I sista steget var syran försatt med oleum i förhållandet 1:1. Efter tvättning med 10 %-ig lut avdestillerades fotogen till 250°, varvid erhöles ett utbyte på 75 % med en destillationsrest på 5 % och en tjärförlust på 20 %. Den raffinerade fotogenens kvalitet framgår av tabell XII, i vilken även anföras data på Shells WW-fotogen.

Tabell XII:

D a t a	Skifferlysfotogen	Shells WW-fotogen
Spec.vikt	0,84	0,80
n_D^{20}	1,477	1,445
S-halt	0,04 %	0,06 %
Jedtal	10 - 20	7
Dest. enligt A.S.T.M.		
Första droppen vid	167°	156°
5 % vid	179°	172°
50 % "	201°	206°
90 % "	226°	245°
95 % "	234°	258°

e. Smörjolja och transformatorolja.

En smörjöljas uppgift är bland annat att bilda en oljefilm i det lager, som skall smörjas, samtidigt med att detta skall kylas. Oljan skall undergå så ringa förändring som möjligt. Ofta blir oljan utsatt för temperaturförhöjning samtidigt med att luft har obehindrad inverkan på densamma. En oxidation inträder lätt, om härför känsliga kolväten finnas i oljan. Oxidationsprodukterna bilda en beckliknande substans ~~oljan~~, som avsättes som slam. Oljefilmens tjocklek är i väsentlig grad beroende på oljans viskositet, som i sin tur är en funktion av temperaturen. Viskositetskurvans flackhet eller oljans temperaturbeständighet samt dess oxidationsbeständighet utgöra oljans viktigaste kvalitetsegenskaper.

Tyvär innehåller skifferoljan just sådana kolväten, som i ovanstående punkter ha mindre goda egenskaper. Dessutom håller den en del sura och basiska beståndsdelar, som måste bortskaffas genom tvättning med lut och svavelsyra. Tvättningen med svavelsyra medför också att de omättade kolväten bortskaffas, som ha en dålig oxidationsbeständighet och lätt förhartsas. Dessa ha dessutom en mycket brant viskositetskurva, vilket gör, att viskositeten vid högre temperatur sjunker mycket snabbt. Vid inverkan av svavelsyran polymeriseras en del omättade föreningar till mera högkokande samtidigt med att alkylestrar och sulfonsyror bildas.

Andra kondenserande och polymeriserande medel, som kunna användas, äro aluminiumklorid och zinkklorid, Reaktionsförloppet vid en sådan behandling är, att monoolefiner cykliseras eller om-lagras intramolekylärt. Det bildas naftener, som till följd av väte-disproportionering omvandlas till en blandning av paraffiner och omät-tade naftener. Paraffinerna kunna vid behandlingen undergå en krack-ning under bildning av olefiner, som kunna alkyleras eller spaltas till en blandning av paraffiner och omättade naftener. Resultatet blir att halten olefiner minskar, varigenom oljan i viskositetshänseende blir bättre. Genom blekjordsbehandling åstadkommes samma effekt.

I samarbete med Kolningslaboratoriet i Stockholm har provats den av dem föreslagna metoden att genom kontinuerlig destillation upp-dela skifferråoljan i en lättkokande och en högkokande olja samt beck och därefter ur den högkokande fraktionen framställa smörjolja.

Destillationsspannan eller retorten bestod av en gaseldad liggande cylinder med en diameter av 250 mm och en längd av 1500 mm och var försedd med omrörare. Den råa skiffertungoljan inmatades kon-tinuerligt vid retortens ena ända medelst en kugghjulpump. Gaserna från retorten uttogos vid den andra ändan och nedkyldes medelst en kop-parkylare. Kondensatet uppsamlades i ett förlag, varefter den okondenser bara gasen uppmättes i en gasmätare. Becket avtappades kontinuerligt un-der hela försöket. Temperaturen vid gasuttaget var ca. 400° . Totalt des-tillerades 124,5 kg. olja, som inmatades kontinuerligt med en inmatnings-hastighet av 12,15 kg/tim., varvid nedanstående utbyten erhöles:

Destillat	69,7 %
Vatten	0,1 "
Beck	28,4 "
Koks	0,5 "
Gaser	0,7 "
Förlust	0,7 "

Efter en del förförsök behandlades destillatet slutligen på så sätt, att 50 kg. av detsamma agiterades under 30 min. 3 gånger med 5 viktsprocent konc. svavelsyra vardera gången. Svavelsyrabecket avskiljdes, och oljan behandlades 2 gånger med 5% blekjord vid 120° under 30 minuter. Den avskiljda oljan /27 kg.= 53,8 % utbyte/ vakuum-destillerades vid 10 mm vakuum, varvid erhöles 10,0 kg. olja med visko-siteten $7,3^{\circ}$ E vid 50° och 13,2 kg. olja med lägre viskositet. Totalt erhöles sålunda 23,8 kg. smörjolja, vilket utgör 47,6 % på destillatet och 33,1 % på ursprunglig mängd olja. Data på de båda produkterna åter-finns i tabell XIII:

Tabell XIII.

Data	Tjock	Tunn
n_D^{20}	1,5931	1,5445
d_4^{20}	1,018	0,954
Visk / 20° / $85,5^{\circ}$ E		$2,77^{\circ}$ E
Visk / 50° / $7,3^{\circ}$ E		$1,48^{\circ}$ E
Visk / 100° / $1,6^{\circ}$ E		$1,20^{\circ}$ E

Vid praktiska prov har det visat sig, att de smörjoljor av olika viskositet, som kunna erhållas genom hopblandning av olika mängder av ovanstående båda kvaliteter, icke äro användbara som motor-smörjoljor, enär de mycket snart förtjockna samtidigt med att icke oväsentliga mängder förbrukas. Däremot äro de fullt användbara som smörjoljor i icke alltför snabbgående ringlager, vilket framgår av försök utförda vid Sandvikens Jernverk under mer än ett års användning.

Emellertid ha utförda försök visat, att denna destillation enligt Kolningslaboratoriet är alldeles onödig, enär smörjolja av t.o.m. något bättre kvalitet kan erhållas enbart av toppad lättolja och av toppad Ljungströmsolja, alltså utan denna destillationsprocess. En aluminiumkloridbehandling förbättrar den ytterligare. Under inga förhållanden torde dock fullgoda smörjoljor kunna erhållas endast genom destillation och kemikaliebehandling.

Enda framkomliga vägen torde vara att kondensera lättare fraktioner medelst härför lämpliga kondensationsmedel eller att ur vissa fraktioner extrahera de för smörjoljan olämpliga beståndsdelarna. Som kondensationsmedel ha använts aluminium- eller zinkklorid. Av dessa tycks den förra vara ett något för kraftigt kondensationsmedel. Utbytena räknade på toppad olja hålla sig omkring 20 %. Färgstabiliteten tycks vara fullt tillfredsställande. Olika temperaturbetingelser vid kondensationen skola undersökas. Förbrukningen av de ganska dyrbara kondensationsmedlen torde hålla sig omkring ett par procent. På grund av personalbrist hava dessa undersökningar legat nere under senare halvåret, men dessa skola på nyåret ånyo tagas upp till behandling.

Vad extraktionsförfarandet beträffar har på laboratoriet först för cirka 1 månad sedan en extraktionsapparat färdigställts. Genom extraktion eller om man så vill genom extraktionsraffinering utlösas omättade och andra icke önskvärda föreningar med selektivt verkande lösningsmedel. Extraktionen genomföres med största effekt, om den utföres kontinuerligt i flera steg och i motström. Vid användning av furfural som extraktionsmedel har på AB Separator-Nobels laboratorium i samarbete med bl.a. ASEA, Vattenfallsstyrelsen och Skifferolja-aktiebolaget, ur Ljungströmsolja framställts ett raffinat, som vid efterföljande raffinering med svavelsyra, blekjord och oleum givit en transformatorolja, som efter tillsats av vissa inhiberingsmedel uppfyller även vad släntalet enligt Andersson-ASEA beträffar fordringarna på transformatorolja enligt SEN 14. Utbytet torde kunna sättas till minimum 10 %. Extraktet är användbart som eldningsolja och de rena förlusterna komma säkerligen att hålla sig under 10 %.

Undersökningar ha just igångsatts på laboratoriet i den i sex steg arbetande extraktionsapparaturen för att utröna, om framställningen av transformatorolja med furfural som extraktionsmedel skall kunna kombineras med en framställning av tjock smörjolja och fotogen. Vid framställning av transformatorolja användes en olja, som är toppad, så att restoljan har en flampunkt högre än 125°. Vid våra laboratorieförsök användes en olja, som i kokpunkt låg över 190 - 200°. Av de hittills utförda försöken tycks framgå, att en mycket

Fullständiga data hava annu icke bestämts. Undersökningen bedrivs energiskt för att snarast möjligt erhålla utbytessiffror samt vilka reaktionsbetingelser, som äro de gynnsammaste. Som råolja användes Ljungströmsolja, som är den mest paraffin- och naftenrika.

I detta sammanhang kan omtalas, att AB Separator-Mobel i dagarna färdigställt en extraktionsapparat, som arbetar i fyra steg med separatorer och furfurool som extraktionsmedel. Kapaciteten är 2 liter raffinat per timme.

Parallellt med försöken hos Separator arbetar Kolningslaboratoriet med hydrering för att framställa transformatorolja. Hydreringen utföres vid förhöjd temperatur, under högt tryck och med katalysatorer, som erhållas från Försvarsväsendets Kemiska Anstalt. Utbytet vid hydreringen blir relativt högt och man är mindre beroende av utgångsoljans kvalitet. Det synes av hittills erhållna resultat, som om genom hydrering en acceptabel transformatorolja skulle kunna erhållas, men det synes av de framkomna resultaten att döma, som om man ännu icke fullt behärskade alla reaktionsbetingelserna.

III Aska och koksproblem.

1. Kali- och lerjordsframställning.

Av nedanstående analyser på skifferaska och skifferkoks /tabell XIV/ framgår att halten kali är cirka 4,5 % och halten aluminiumoxid 15 - 20 %.

Tabell XIV.

Data	A s k a	K o k s /Rockesholm/
SiO ₂	54 %	56,5 %
Fe ₂ O ₃	10 "	12 "
Al ₂ O ₃	20 "	16 "
K ₂ O	4,5"	4,5 "
Na ₂ O	0,5"	0,5 "
S	2,5"	4,1 "
C	-	12,5 "
H	-	0,5 "
V ₂ O ₅	-	0,1 "
MgO	-	1,5 "
Värmevärde /kalorimetriskt/	ca. 300 kcal/kg	ca. 1150 kcal/kg

Problemet att utlaka kalit och lerjorden ur skifferresterna har angripits från olika håll.

a. Enligt Hultman-Collenberg.

Det Hultman-Collenbergska förfarandet, enligt vilket koksen smältes i en elektrisk ugn vid sådan temperatur och under sådana betingelser, att större delen av järnet utsmältes i form av ett relativt högprocentigt kiseljärn under bildning av en slagg, har

genomarbetats i samarbete med övering. Hultman och bergsing. Gustavsson. Smältningen har utförts vid Gullspångs Elektrokemiska AB med ekonomiskt bidrag från I.V.A.

Vid smältningen tillsattes som flussmedel varierande mängder kalk, koksstybb eller järn. Reducerad kisel förbrändes vid smältbadets yta till kiseloxidrök. Även en viss mängd kali förflyktigades. Särskilt vid stor kokstillsats var rökutvecklingen kraftig. Röken uppsamlades i cottrellfilter. Det erhållna kiseljärnet var cirka 30 %-igt. Slaggen granulerades i vatten.

Granulat från olika smältningar lakades med utsp. svavelsyra under varierande betingelser. De utlakade mängderna kalium och aluminium i form av sulfater visade sig vara ganska oberoende av de betingelser, under vilka smältningen utförts. Utlakningen skedde bäst med 40 %-ig svavelsyra under 4 tim. vid 70°. Cirka 90 % av kalit och aluminiumen kunde på så sätt utlakas. Tyvärr tycktes de erhållna granulat-kornen vara för stora för direkt lakning, varför man måste räkna med en viss nedkrossning före lakningen. Icke oväsentliga mängder kisel och järn erhöles i granulatet. Som exempel på sammansättningen av cottrell-röken kan anföras nedanstående analys:

SiO ₂	83 %
Al ₂ O ₃	2,6 %
Fe ₂ O ₃	3,1 "
K ₂ O	6,8 "
Glödningsförlust	2,1 "

Problemet att utlaka kalit och lerjorden har nu lämnat laboratoriestadiet, varför återstående slaggmängd på cirka 7 ton skall lakas i en halvstor apparatur. Förslag till en sådan är uppgjord, men om lakningen skall utföras i Kvarntorp eller annorstädes är ännu icke bestämt. Ur den sura lösningen skall alun utfällas med hjälp av kaliumsulfat, som går i cirkulation. Alunen skall bearbetas på lerjord och kaliumsulfat på så sätt, att aluminiumhydrat utfälls med kaliumsulfhydrat, som också går i cirkulation, varefter det fränfiltrerade aluminiumhydratet överföres till oxid och kaliumsulfatet utkristalliseras genom indunstning. Reaktionsförloppet anges av formeln,

$$2 K Al /SO_4/2 + 6 KSH + 6 H_2O = 4 K_2SO_4 + 2 Al(OH)_3 + 6 H_2S \uparrow$$

Kaliumsulfhydratet göres ur kaliumsulfat och kalciumsulfhydrat och det bildade svavelvätet överföres i svavelsyra.

Av 100 kg. slagg kan man beräkna få 20 kg. aluminiumoxid och 5 kg. kaliumoxid.

b. Kaliframställning enligt autoklavmetoden.

De undersökningar att utvinna kalium ur skifferrester, i synnerhet ur aska, som utförts av prof. Hedvall och dir. Nordgren, ha lett till att tre metoder framkommit, som alla tillåta en utvinning av 80 - 90 % av kalit, nämligen koksaltförfarandet, svavelkisförfarandet och autoklavförfarandet. Av dessa metoder har den senare upptagits till närmare undersökning på laboratoriet i Kvarntorp.

En finkornig blandning av 1 g skifferaska och 1 g kalciumoxid upphettades i autoklav vid 20 atö vattenångstryck i 4 tim. Härvid reagerar kalciumoxiden med skifferaska under bildning av kalciumaluminiumsilikater. Askans kaliinnehåll frigöres och går i lösning som kaliumhydroxid. Denna utlakades efter autoklaveringen med kokande vatten under 30 minuter. Hydroxiden kan sedan efter vanliga metoder omvandlas i godtyckligt kaliumsalt.

Av hittills utförda laboratorieförsök har det framgått, att både Bergh-aska, sintrad skifferaska från fältugnar i Yxhult samt låg- och högbränd aska från senare omnämnda Grönhögen-försök äro fullt lämpliga för sådana autoklavförsök. Det förefaller som om en liten vattentillsats till den finkorniga blandningen före autoklaveringen skulle ha en viss gynnsam effekt på kaliutbytet. Detta torde kunna beräknas hålla sig omkring 80 % eller däröver.

Försök att minska kalktillsatsen gav som väntat ett sämre kaliutbyte och försök att ersätta en del av kalken med kalciumkarbonat eller natronlut gävo också väsentligt sämre utbyten.

Undersökningar i halvstor skala äro nu förberedda i samarbete med dir. Nordengren, som utfört ritningar till försöksapparat och anbud ha införeskaffats för denna. Från Industrikommissionens kaliforskningskommitté har 50.000 kr. ställts till bolagets förfogande för täckning av de direkta kostnaderna för denna undersökning. Arbetet kommer att bedrivas i samarbete med dir. Nordengren.

Metoden fordrar stora kvantiteter bränd kalk, och kalkställningskostnaden ingår som en betydande post i kalits tillverkningskostnad, varför ett förfarande måste tillgripas enligt vilket kalk kan framställas till mycket billigt pris. Möjligheter härför finnas, enär bolaget har tillgång till skifferkoks och vissa kvantiteter orsten.

Kalkbränning med skifferkoks i schaktugn har undersökts i Grönhögen på Öland. Ugnen bestod av ett koniskt 12 m högt schakt med övre diametern 2,8 m och nedre diametern 3,5 m. Som resultat av provbränningarna framgick, att det är möjligt bränna kalk med orsten utan att kraftigare sintring behöver uppträda. Skifferaskans sintringspunkt anges till 950° , men någon kraftigare sintring inträdde icke ens vid 1050° . Denna temperatur bör man också försöka hålla för att karbonatets dissociation skall förlöpa med tillräcklig hastighet. För att förhindra högre temperatur än 1050° och därmed sammansintring erfordras, att orsten och koks äro mycket väl blandade, varigenom orstenen verkar temperaturreglerande. Ugnen måste vara försedd med automatisk utmatningsanordning och denna skall kunna klara de smärre sammansintringar, som eventuellt kunna inträffa. En teoretisk beräkning av en schaktugn med skifferkoks som bränsle ger vid handen, att förutom att blandningsförhållandet orsten och koks är beroende av bådas värmevärden, så är ugnens kapacitet beroende av orstenens storlek, som måste anpassas efter koksens förbränningshastighet. Denna kan uttryckas genom rostbelastningen, som av andra försök att döma torde kunna antagas till $500 \text{ kg/m}^2/\text{tim}$ med en utbränning av 85 %.

Av tabell XV framgår hur stor kokstillsatsen kan vara vid bränning av 100 kg. orsten av olika värmeinhåll. Av 100 kg. sten erhålles cirka 61 kg. kalk med 74 % CaO. Även den erhållna produktens sammansättning framgår.

Tabell XV.

Q kcal/kg	Kokstillsats kg/ 100 kg	Askmängd kg.	Förhållande	
			Kalk:aska	CaO:aska
0	72,7	58,1	105:100	78:100
100	62,1	49,6	123:100	91:100
200	51,6	41,3	147:100	109:100
300	41,0	32,8	186:100	137:100

Kalkhalten räcker ju mer än väl till för gasbetongframställning /CaO:aska = 25:100/. Däremot erfordras god orsten /Q = 200 kcal/kg/ för att kalken skall räcka till för kaliframställning enligt autoklavmetoden /100:100/.

Kapaciteten och rostbelastningen för en ugn med 3 m diameter och 15 m höjd /volymen = 106 m³ och rostarean = 7,07 m²/ framgår av tabell XVI och diagram XII.

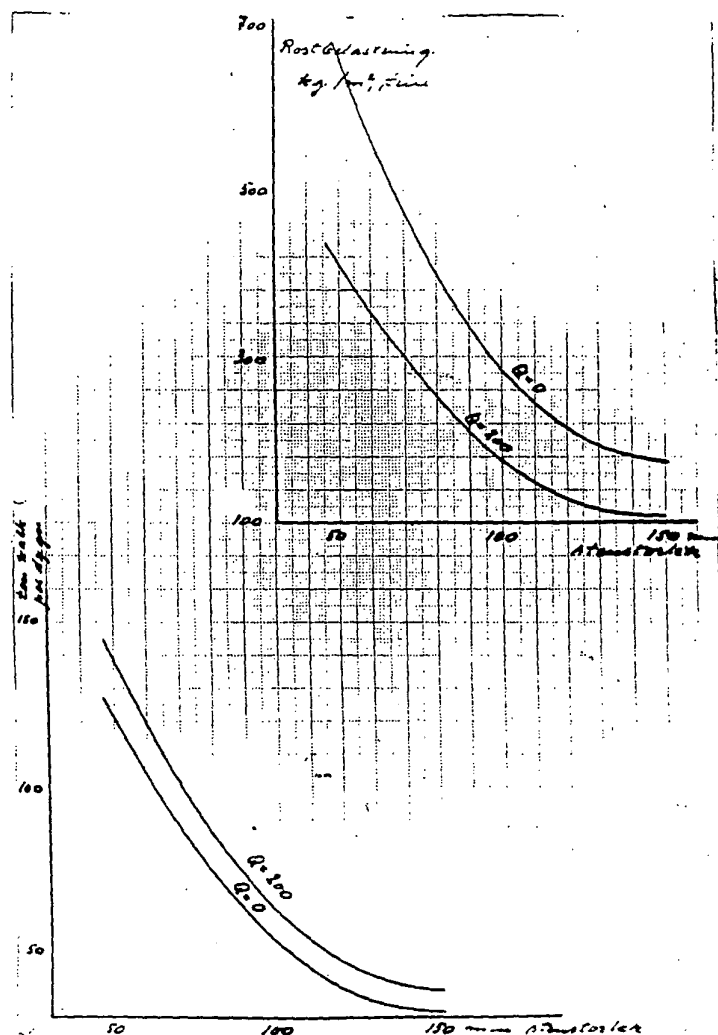
Tabell XVI.

Orstenskvalitet Q kcal/kg	Stenstorlek mm	Kapacitet ton kalk pr dygn	Rostbelastning kg/m ² /tim
0	50	120	655
	100	52	284
	150	32	175
200	50	139	408
	100	60	176
	150	38	112

I stället för att utföra kalkbränningen i en schaktugn skall på nyåret i Landskrona en bränning utföras i en sinterpanna med skifferkoks som blandbränsle. Laboratorieförsök ha givit lovande resultat. Ur kostnadssynpunkt är sintringsmetoden fördelaktigare.

c. Den basiska uppslutningsmetoden.

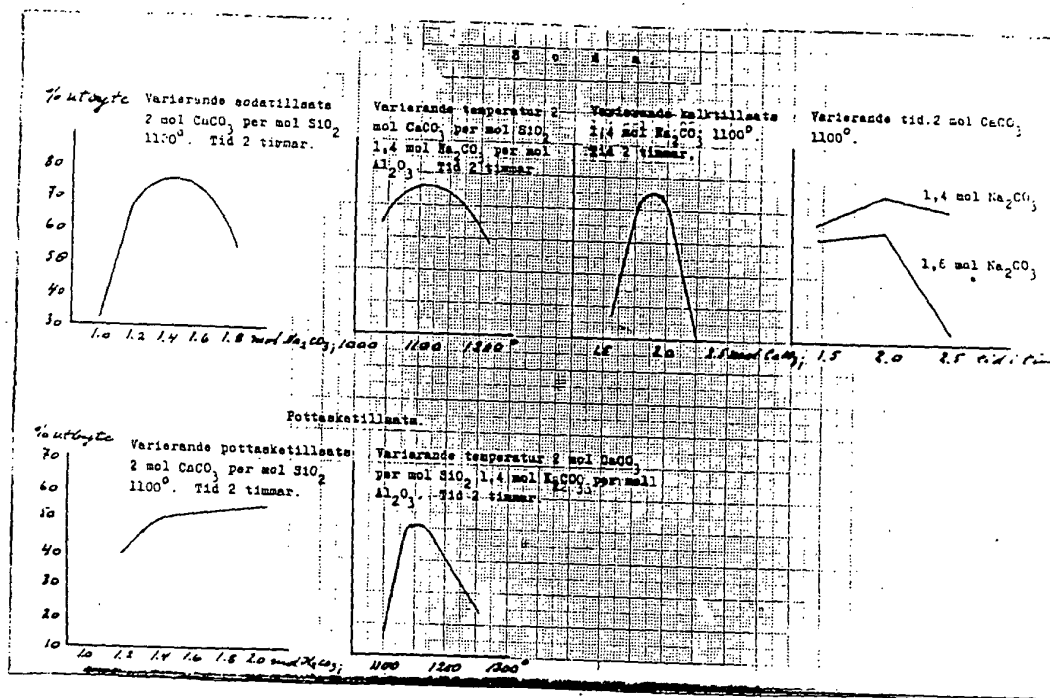
Även en basisk metod att yr skifferresterna utläsa kalium och aluminium har undersökts. Den basiska vägen är i regel mindre komplicerad än den sura och ansluter sig till metoderna för bauxitbearbetning. Då skifferresterna äro synnerligen silikathaltiga måste ett ämne, t.ex. kalk, vara närvarande, som kan binda kisel syran, medan det närvarande alkalit binder lerjorden. Från andra undersökningar är känt, att kalktillsatsen bör vara så stor, att förhållandet CaO:SiO₂ i reaktionsblandningen blir 2 och sodatillsatsen sådan att Na₂O:Al₂O₃ = 1:2..



Vid nedanstående undersökningar användes en Berghaska, som höll 53,1 % SiO_2 , 15,5 % Al_2O_3 och 4,6 % K_2O . Den har nedmalts i en kulkvarn. Kalken har tillsatts som kemiskt rent kalciumkarbonat. Den väl blandade blandningen av aska, kalk och soda upphettades i platinaskepp i en elektrisk rörugn. Efter upphettning till viss temperatur under en viss tid krossades den sintrade massan och lakades med 90° -igt vatten. Vid högre temperatur bildas lätt aluminiumsilikat och vid lägre är utlakningshastigheten låg. Efter filtrering bestämdes lösningens aluminiumhalt. Kalit i lösningen och den kvarvarande mängden i askan efter utlösningen bestämdes vid några försök.

Av diagram XIII framgår att den lämpligaste reaktionstiden är 2 timmar, det lämpligaste förhållande $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ och $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ är 1,4 resp. 2, samt att den lämpligaste reaktionstemperaturen bör ligga mellan 1100 och 1150° . Kaliutbytet har i de fall detta bestämts legat över 90 %.

Diagram XIII.



Kiseln i askan bindes i vissa fall ända upp till 40 % av den tillsatta natriummängden, vilken går förlorad med lakresten. Dessutom kommer laklösningen att innehålla både natrium och kalium, vilka kunna skiljas åt över sina bikarbonater, men givetvis innebär detta en komplikation. Genom den stora natriumförlusten blir metoden mindre gynnsam, varför sodan utbyttes mot pottaska.

Resultatet vid variation av de olika betingelserna framgår av diagram XIII. Dessa försök ha utförts med låg K_2O -tillsats /1,4 mol K_2O per mol Al_2O_3 /. Utbytena ha maximalt varit något mer än 50 % vid en temperatur av 1150°. Vid högre K_2O -tillsats ökar utbytet till cirka 65 % vid en reaktionstemperatur av 1160°. Denna tycks ha större betydelse här än vid sodaförsöken. Den lämpligaste laktiden tycks vara cirka 20 minuter eller t.o.m. därunder.

Kalihalten i laklösningen varierar mellan 65 och 79 %, medan resterande kali måste ha förflyktigats, enär inget kali kunde påvisas i lakresten. På elektrisk väg torde det i gasfasen befintliga kalit kunna utfällas. Dessa kaliutbyten ha beräknats på allt kali, som fanns i reaktionsblandningen, alltså såväl på det från pottaskan som på det från skifferaskan kommande. Den senares kali utgjorde 14 % av blandningens totala kalihalt.

Trots att pottaskemetoden ger sämre utbyte än sodamethoden torde den dock vara fördelaktigare genom bättre alkaliekonomi. Försöken utvisa sålunda, att man kan utvinna cirka 65 % av lerjorden, medan kaliutbytet kommer att bero på verkningsgraden hos det elektriska fältet.

Lerjordens förorening av kisel syra har ej närmare undersökts, enär för detta ändamål prov i större skala skulle behöva utföras.

Det är möjligt, att vid denna basiska metod vanadin och molybden överföres i vanadat resp. molybdat och återfinnas i laklösningen som sådana. Analyserna i denna riktning äro ännu icke slutförda.

På samma sätt är det tänkbart, att skifferns radium, som i askan troligen föreligger som sulfat överföres i radiumkarbonat, som ur lakresten skulle kunna utlösas med saltsyra som klorid. En sådan lösning har sänts till Oceanografiska Institutet för radiumanalys.

2. Gasbetong.

Gasbetong är mycket välbetald /55 kr/ton/. Tillverkningskostnaderna kunna säkerligen vid rationell drift och med de billiga råmaterial, som stå oss till förfogande, hållas ganska låga /cirka 25 kr/ton/. Berghaskan som sådan skulle vara mindre fördelaktig än skifferkoksen, om denna skulle kunna användas vid bränningen av kalk och den erhållna blandningen efter tillsats av skifferaska kunde bearbetas till gasbetong. Synnerligen förmånligt är att apparaturen för tillverkning av kali och gasbetong till största delen är gemensam. Blott proportionen mellan kalk och aska och ångtrycket vid härdningen äro olika.

Några förberedande försök att använda det i Grönhögen erhållna materialet för framställning av gasbetong ha utförts i Yxhults gasbetongfabrik.

Denna framställning tillgår så, att skifferaska med 17 - 20 % CaO males till ett mjöl, vilket vid 20° utröres med halva vattenmängden under högst 5 minuter, varefter 0,7 g aluminiumpulver per 1000 g mjöl tillsättes. Omrörningen fortsättes högst 2 minuter. Efter cirka 5 minuter sätter jäsningsen in; denna är avslutad efter 30 minuter. Massan bör då ha jäst till sin dubbla höjd. Efter 3 timmars torkning är den så fast, att den kan skäras och brytas, utan att den faller ihop. Massan är därefter färdig för anghärdning.

Vid sådana försök som ovanstående med Grönhögen-materialet visade det sig, att detta var av helt annan beskaffenhet än det vanliga. Antingen jäste icke massan upp eller också torkade den ej riktigt utan föll ihop vid uttagningen ur formarna. Vid ändrade mängder vattentillsats och andra mängder aluminium kunde visserligen ganska goda produkter erhållas, men massans egenskaper ändrades avsevärt vid blott mindre förändringar i dess sammansättning. Erhölls en god produkt, så uppstodo i stället svårigheter vid anghärdningen. Några hållfasthetsbestämningar utfördes aldrig.

Sammanfattningsvis kan på basis av dessa förberedande försök sägas, att skifferaska erhållen genom bränning av med vatten släckt skifferkoks icke direkt är lämplig för gasbetongtillverkning. Ytterligare försök måste utföras. Dels måste undersökas, varför just denna skifferaska har visat sig olämplig, och dels måste de rätta reaktionsbetingelserna utprovas.

3. Jordbrukskalk.

Jordbrukskalk är för närvarande mycket välbetald, /ca. 20 kr/ton/. En värmeteknisk beräkning av en gasschaktugn visar, att bränslekostnaderna för framställning av 1 ton kalk vid användning av verkets rengas /övre värmevärdet 4600 kcal/Nm³, 3 öre pr Nm³/ blir 6,90 kr pr ton kalk, om man utgår från kalksten och 4,98 kr pr ton, om man använder orsten med 200 kcal pr kg. En ugn av ovanstående storlek kan producera 97 ton kalk eller 72 ton CaO per dygn vid 100 mm storlek på orstenen. Gasförbrukningen blir, om orsten med värmevärdet 200 kcal/kg. användes, 16000 Nm³ per dygn. Då orsten kommer att falla efter utbyggnaden i en mängd av minst 400 ton pr dygn, och då arbetskraften vid en dylik ugn går till cirka 1 kr pr ton är det tydligt, att exempelvis ~~tyvärr~~ sådana ugnar å vardera 100 ton skulle kunna drivas med god vinst.

IV Gasproblem.

1. Gasens sammansättning.

Efter verkets fulla utbyggnad torde per dygn komma att produceras cirka 350000 m³ rågas, fördelad på de olika ugnarna på följande sätt:

<u>Bergh</u>	180000 m ³
<u>I.M.</u>	45000 "
<u>Rockesholm</u>	65000 "
<u>Ljungström</u>	60000 "

Gasens kvalitet framgår av tabell XVII.

Tabell XVII.

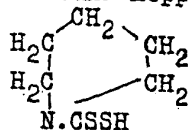
Beståndsdelar	<u>Bergh</u>	<u>I.M.</u>	<u>Rockesholm</u>	<u>Ljungström</u>	<u>Rengas</u>
H ₂ S	11 %	27 %	12 %	22 %	-
CO ₂	11 "	8 "	12 "	5 "	11,5 %
CO	1 "	0,8 %	1 "	0,4 %	1,1 "
O ₂	0,5 %	0,2 "	0,5 %	0,1 "	0,4 "
H ₂	11 "	15 "	27 "	18 "	18,5 "
N ₂	45 "	12 "	25 "	65 "	36 "
CS ₂	1,2g/m ³	0,5g/m ³	0,7g/m ³	ingen	1,0g/m ³ x/
C _n H _{2n}	3 %	10 %	4 %	4 % xx/	5,2 %
C _n H _{2n+2}	16 "	27 "	17 "	44 "	27 "
Värmevärde Kcal/Nm ³ /Kalorimetriskt/	4000	9500	4980	9800	4650

x/ I rengasen före gasbensinutvinningen är halten kolsvavla 1,3 g/m³

xx/ Den låga halten beror på att en del olefiner ha absorberats i tvätt-tornet på Ljungströmsanläggningen.

Den angivna mängden kolsvavla har bestämts på så sätt, att hela den i gasen befintliga mängden svavel har antagits vara kolsvavla.

Detta är blott approximativt riktigt, i det att svavlet kan redovisas som kolsvavla. Återstoden är med all sannolikhet koloxisulfid. Denna har emellertid icke kunnat direkt påvisas. Kolsvavlan bestämdes kalorimetriskt enligt den s.k. kopparpiperidinmetoden, som är snabb och enkel att utföra och kan utföras med små gasmängder. Som standardlösning användes piperidin i kopparsalthaltig monoklorbensol försatt med känd mängd kolsvavla. Den färgbestämmande produkten är det bruna kopparsaltet av den bildade pentametylenditiokarbaminsyran



Svavelvätet utvinnes i svavelverken som svavel, gasbensinen i gasbensinanläggningen, medan för närvarande resten av gasen användes som bränsle i ugnarna och i Ångcentralen, i bilarna och på laboratoriet. Som av tabellen framgår, håller gasen en icke oväsentlig mängd mycket värdefulla omättade kolväten /olefiner/ jämte en större mängd paraffin. De förra utgöras till ungefär 2/3 av propylen, medan återstoden utgöres av en blandning av etylen och butylen jämte högre. Ett utnyttjande av dessa kolväten för framställning av polybensin, av isopropylalkohol och diisopropyleter är för närvarande föremål för ett alldeles särskilt intresse på laboratoriet. För att emellertid gaserna skola vara användbara i syntetiskt avseende måste olefinerna på något sätt anrikas. Detta torde endast kunna ske medelst två metoder, nämligen anrikning på aktivt kol eller djupkylning under tryck.

2. Anrikning på aktivt kol.

Undersökningen över anrikningen på aktivt kol är ännu icke fullt slutförd, varför här blott resultatet antydes. Genom anpassning av såväl adsorptionen som desorptionen på gynnsammaste sätt har en desorptionsgas erhållits, som höll 0,5 % etylen, 42 % propylen, 6 % butylen och resten paraffiner. Som försökskol användes Jungnerbolagets F30K-kol. Detta kol adsorberar t.ex. propylen till 100 %, om uppladdningen av kolet hålles under 1,1 m³ gas per kg. kol. Anrikning enligt denna metod fordrar en enkel och lättskött apparatur, men svårigheter kunna uppstå, om kolet förgiftas av gasen. Denna förgiftning förorsakas troligen såväl av svavlet i gasen som av lätt polymeriser- och förhartsningsbara kolväten, men kan förmodligen delvis elimineras genom modifiering i driftsförhållandena. Övannämnda Jungnerkol har under 1 månad stått i kontakt med dels kolsvavla och dels svavelväte. Därefter desorberades med vattenånga och torkades i kvävgasström. Med detta kol gjordes nya adsorptionsförsök, varvid det visade sig, att kolets adsorptionsförmåga blott var obetydligt nedsatt. Olika kol med olika adsorptionsförmåga torde också vara mer eller mindre känsliga mot förgiftning.

3. Anrikning genom djupkylning.

Svavelutvinningen i svavelverken i Kvarntorp bygger på en kemisk metod. De härför nödvändiga kemikalierna komma från Tyskland samtidigt som metoden egentligen är avsedd att användas vid svavelutvinning ur en gas, som blott håller några få procent svavel mot skifferrågasens 20 % svavelväte.

sätt åstadkomma en utkondensation av svavelvätet samtidigt med att en del värdefulla kolväten kondensera borde därför vara den mest ändamålsenliga och mera ekonomisk, i det att anläggningskostnaderna bliva avsevärt lägre.

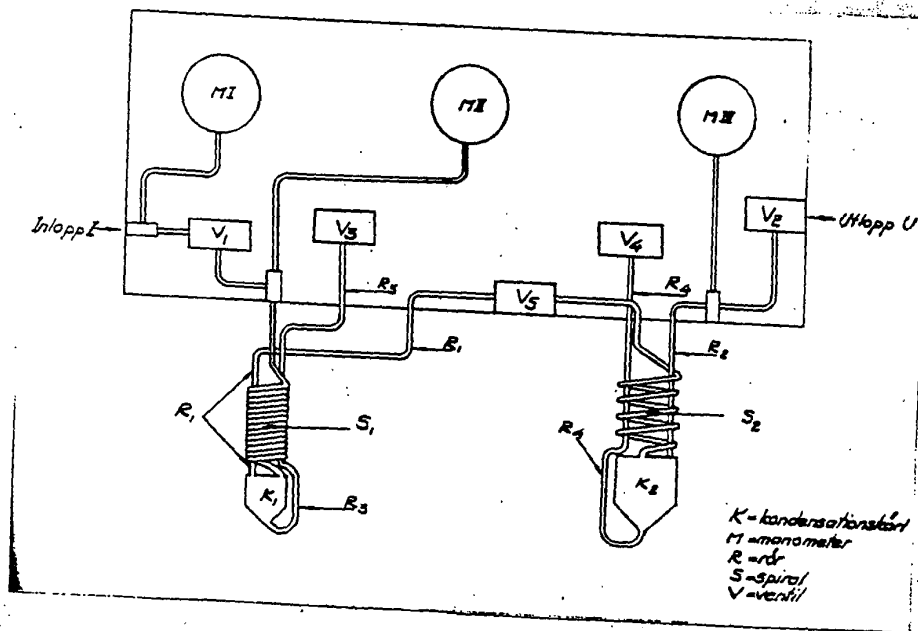
Före byggandet av en djupkylningsanläggning måste utföras omfattande laboratorieundersökningar. För dem som hittills äro utförda skall här redogöras.

Avsikten var att genom djupkylning uppdelas gasen i tre fraktioner.

1. En kolvätefraktion hållande de kolväten, som ur rent kemisk synpunkt borde vara synnerligen värdefulla, i det att dessa skulle utgöra råvara för en del värdefulla produkter, såsom isopropylalkohol, diisopropyleter, glycerin, oxinitr etc.
2. En svavelvätefraktion, som förutom kolsyra håller en del kolväten. Ur denna fraktion skulle sedan svavelvätet genom fraktionering skiljas från de övriga produkterna.
3. En restgas av icke kondenserbara gaser, såsom väte, kväve, syra, metan och etan.

För att kondensation i nämnvärd utsträckning skulle äga rum vid en temperatur högre än -78° visade det sig att tryck erfordrades. För den skull konstruerades av Stal i Finspong en liten rågaskompressor med en kapacitet av cirka 200 lit. gas per timme. Det visade sig emellertid ganska snart, att konstruktionen var olämplig, varför en del detaljer måste omkonstrueras och arbetet försvärades och fördröjdes högst väsentligt. Apparaten, som användes vid kondensationsförsöken under tryck, framgår av fig. I.

Figur I.



Apparaten är utförd av järn och helsvetsad. Den arbetar i två steg. Den från en tub /trycket mätes med manometern MI/ uttagna gasen passerar genom ventilen V_1 medelst vilken önskat arbetstryck inställes, genom en nedkyld spiral S_1 , i vilken en partiell kondensation sker. Gas- vätskeblandningen strömmar in i kondensationskärlet K_1 , som har cyklonverkan. Den okondenserbara gasen går genom ventilen V_5 till en aman nedkyld spiral S_2 . I kondensationskärlet K_2 erhålles ett andra kondensat, varefter restgasen genom ventilen V_2 reduceras till atmosfärstryck och uppsamlas i en aspirator över mättad natriumsulfatlösning. På manometrarna M II och M III mätes trycken i båda stegen. Om genom utfrysning fast kondensat uppträder, ökar motståndet i systemet och en tryckdifferens uppträder.

Kondensaten utblåsas, medan ventilen V_5 är stängd, nedifrån genom rören R_3 och R_4 och ventilerna V_3 och V_4 . De avgående rören R_1 och R_2 nedre mynnningar äro täckta av fyra lager finmaskigt ståltrådsnät för att hindra kondensat att följa med upp i ledningarna.

De flesta försöken äro utförda vid temperaturerna -33 och -78° . Den senare temperaturen åstadkoms genom att nedsänka spiralen S_2 och kondensationskärlet K_2 i ett Dewarkärl med en blandning av finkrossad torris i rödsprit. Den högre temperaturen erhöles genom att nedkyla rödsprit medelst torris, som då och då tillsattes under omrörning med en ström av torr luft.

Gasanalyserna utfördes enligt Orsat med den skillnaden, att olefinerna bestämdes enligt Schuftan /först 75 %-ig H_2SO_4 , därefter konc. H_2SO_4 och sist oleum/ och paraffinerna förbrändes på så sätt, att förbrukat syre ersattes med ren syrgas, varigenom större mängder kunde förbrännas och noggrannheten därigenom blev större.

Resultatet av några kondensationsförsök framgå av tabellerna XVIII - XX och diagrammen XIV - XVI. Som synes ha de återgivna försöken utförts vid fyra olika tryck med en blandad rågas från ugnarna, en Ljungströmsgas och en rengas. Kondensat har upptagits vid -33 och -78° samt vid parallellförsök ett samkondensat vid -78° .

Av de utförda djupkylningsförsöken framgår, att möjlighet förefinnes att uppdelas rågasen i en svavelväte- kolvätefraktion med kolsyra samt en svavelväte-kolsyre-fattig restgas med väte, kväve, metan och etan som huvudbeståndsdelar. De kommande laboratorieförsöken skola i första hand inriktas på att undersöka förutsättningarna för att skilja svavelvätet och kolvätena åt i kondensatet samt att avlägsna svavelvätet från restgasen.

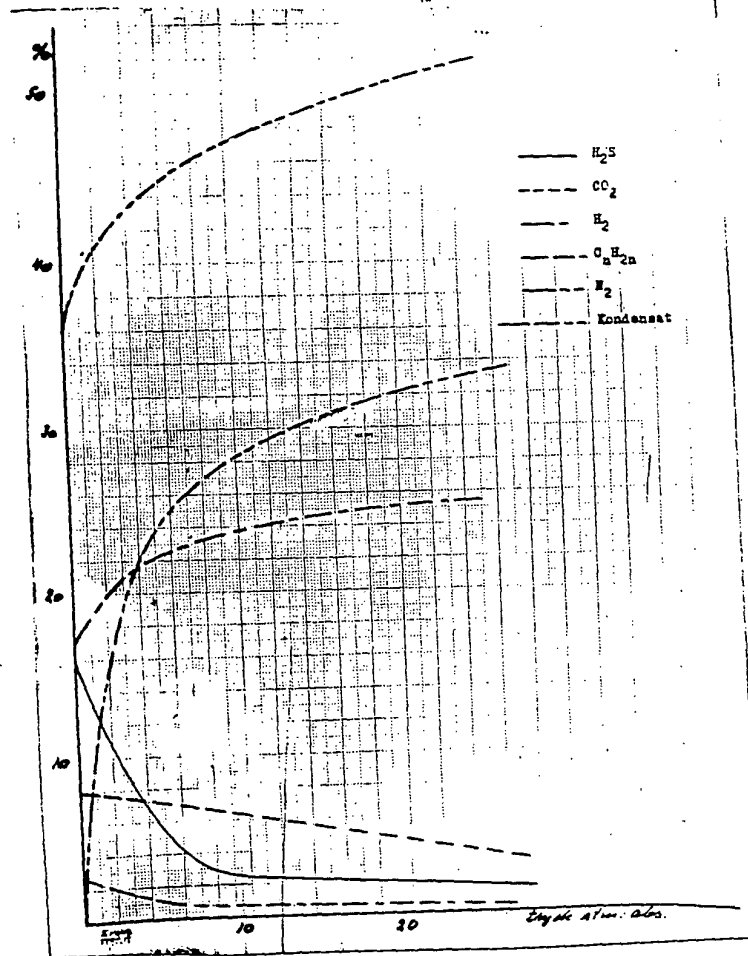
Kondensatuppdelningen skall undersökas efter två linjer, för det första skola undersökas tillståndsdigrammen för två- och trekomponentsystemen svavelväte-kolväten med 2 och 3 kolatomer-kolsyra för det andra skola rektifieringsförsök på kondensatet utföras i här-för lämpliga kolonner.

Tabell XVIII /blandrågas/.

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Tryck 3,0 atm. abs.; 19,2 % kondensat			Tryck 7,2 atm. abs.; 27,6 % kondensat			Samkon- densat -78°
		Rest- gas	Rest- gas	Samkon- densat -78°	Rest- gas	Kondensat -33°	Kondensat -78°	
H ₂ S	%	15,9	8,9	34,8	3,3		64,5	65,0
CO ₂	"	8,0	7,4	27,4	6,8		8,4	7,6
CO	"	1,6	0,8	0,0	2,0		0,1	0,0
O ₂	"	0,7	0,6	0,8	0,5	mycket litet	0,7	0,0
H ₂	"	17,0	21,0	0,0	23,5	konden- sat	0,1	0,1
C ₂ H ₄	"	1,0	0,8	1,9	0,6		1,7	1,6
C ₃ H ₆	"	1,5	0,7	10,0	0,1		6,1	6,3
C ₄ H ₈ + högre	"	0,2	0,0	1,4	0,0		1,1	1,4
C _n H _{2n+2}	"	18	17,5	19,5	17,5		16	17
koltal		1,8	1,8	3,3	1,7		3,1	3,0
N ₂	%	36	42,5	4	45,5		1	1

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Tryck 12,6 atm. abs.; 29,1 % kondensat				Sam- kon- den- sat -78°	Tryck 25,1 atm. abs.; 33,3 % Kondensat			
		Rest- gas	Rest- gas	Kondensat -33°	Kondensat -78°		Rest- gas	Kondensat -33°	Kondensat -78°	Sam- kon- densat -78°
H ₂ S	%	15,9	2,5	44,5	62,3	61,6	1,7	52,3	50,0	51,7
CO ₂	"	8,0	5,8	7,6	12,6	10,7	3,7	8,9	22,3	13,7
CO	"	1,6	1,6	0,4	0,2	0,3	1,9	0,2	0,2	0,4
O ₂	"	0,7	0,4	0,6	0,6	0,3	0,5	0,6	0,3	0,1
H ₂	"	17,0	24,0	0,0	0,0	0,0	25,5	0,2	0,1	0,2
C ₂ H ₄	"	1,0	0,6	1,9	1,5	1,8	0,4	1,5	2,2	2,3
C ₃ H ₆	"	1,5	0,0	9,5	4,3	5,5	0,0	7,3	2,8	3,3
C ₄ H ₈ + högre	"	0,2	0,0	2,1	0,9	0,8	0,0	2,2	0,7	0,6
C _n H _{2n+2}	"	18	17	26	16	18	14	24	19	21
koltal		1,8	1,7	2,7	2,9	2,8	1,6	2,9	2,4	2,3
N ₂	%	36	48	7,5	1,5	0,5	52	2,5	3	6,5

Diagram XIV /blandrågas/.

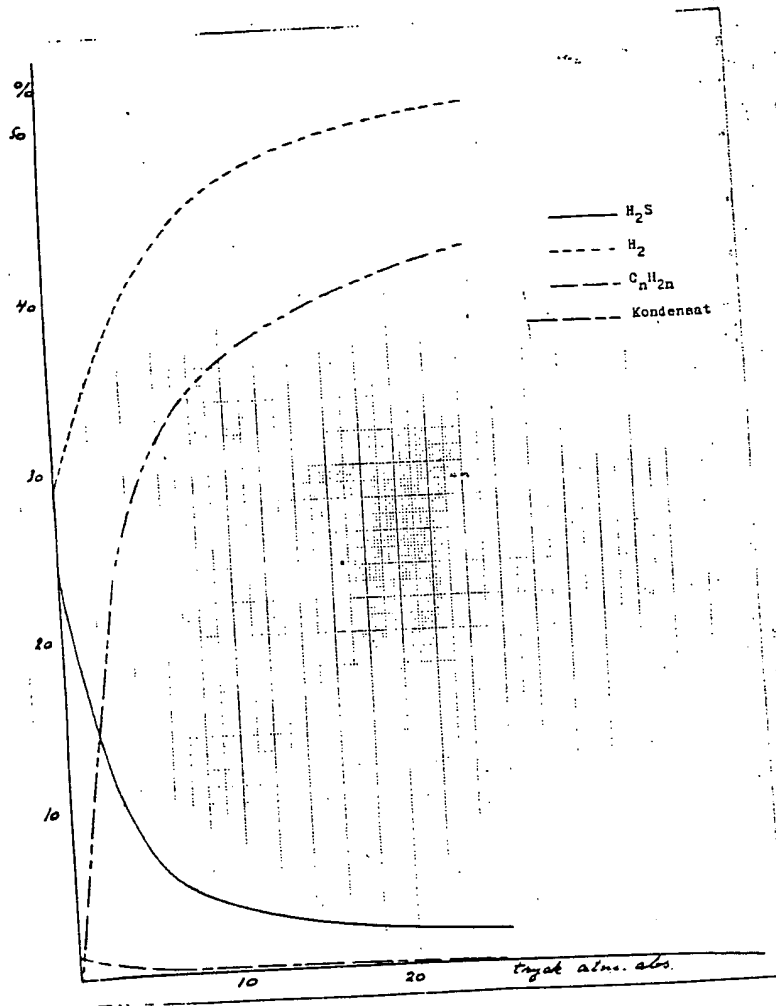


Tabell XIX /Ljungströmsgas/.

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Tryck 3 atm. abs.; 24,3 % kondensat.			Tryck 7,2 atm. abs.; 33,1 % kondensat			Sam- kon- densat	
		Rest- gas	Sam- kon- densat -78°		Rest- gas	Kondensat -33°	Kondensat -78°	-78°	
H ₂ S	%	24,3	10,2	62,3	4,8	45,3	66,2	64,5	
CO ₂	"	1,3	2,8		2,2		0,2	1,5	
H ₂	"	29,0	37,5	0,4	44,5	0,0	0,0	0,0	
C ₂ H ₄	"	0,5	0,4	0,7	0,3	0,1	0,7	0,8	
C ₃ H ₆	"	0,6	0,2	2,7	0,1	5,6	1,9	2,0	
C ₄ H ₈ + högre	"	0,2	0,0	0,5	0,0	0,7	0,5	0,5	
C _n H _{2n+2}	"	44	49	34	48	47	30,5	30,6	
koltal		1,7	1,6	2,9	1,4	3,4	2,7	2,9	

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Tryck 12,6 atm. abs.; 38,2 % kondensat.			Sam- kon- densat -78°	Tryck 25,1 atm. abs.; 42,8 % kondensat			Sam- kon- densat -78°
		Rest- gas	Kondensat -33°	Kondensat -78°		Rest- gas	Kondensat -33°	Kondensat -78°	
H ₂ S	%	24,3	3,4	61,4	60,4	59,8	1,6	58,2	53,3
CO ₂	"	1,3	0,8	1,5	4,5	1,4	1,3	2,4	2,5
H ₂	"	29,0	48,0	0,0	0,0	0,0	51,0	0,0	0,7
C ₂ H ₄	"	0,5	0,2	0,7	1,0	0,8	0,0	0,9	1,1
C ₃ H ₆	"	0,6	0,0	2,5	0,8	1,5	0,0	1,0	0,8
C ₄ H ₈ + högre	"	0,2	0,0	0,6	0,5	0,5	0,0	0,4	0,4
C _n H _{2n+2}	"	44	47,5	31,5	32	36	46	37	38
koltal		1,7	1,3	2,2	2,4	2,4	1,3	2,2	2,0

Diagram XV /Ljungström's gas/.



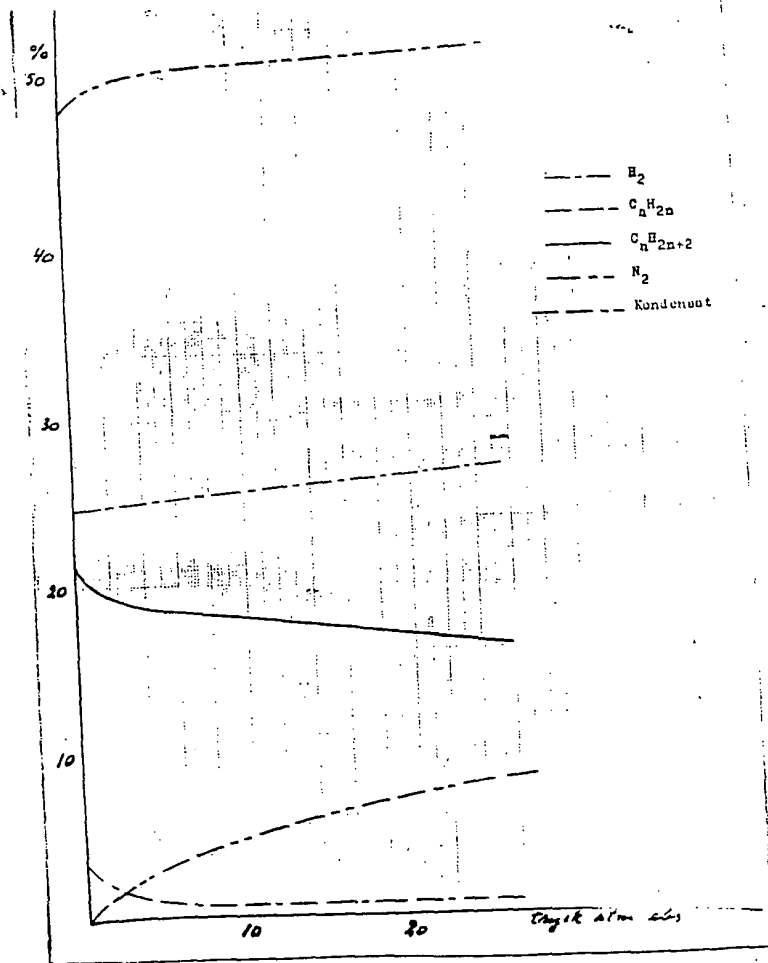
Tabell XX /blandrengas/.

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Tryck 2,5 atm.abs.; 2,1 % kondensat			Tryck 7,2 atm.abs.; 4,0 % kondensat			ts
		Rest- gas	Kondensat -33°	-78°	Rest- gas	Kondensat -33°	-78°	
CO ₂	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
CO	"	2,2	2,6	0,2	2,4	0,6	0,2	
O ₂	"	1,8	2,2	0,2	1,4	0,0	0,0	
H ₂	"	24,5	25,0	mycket litet	0,4 (25,5)	—	—	
C ₂ H ₄	"	1,4	1,2	konden- sat	2,4	0,8	2,6	3,3
C ₃ H ₆	"	1,9	0,2		29,8	0,0	24,2	26,3
C ₄ H ₈ + högre	"	0,1	0,0		5,2	0,0	11,6	1,0
C _n H _{2n+2}	"	21	19		61 (20)	—	—	
koltal		2,0	1,8		3,8	—	—	
N ₂	%	48	50		1,0 (51)	—	—	

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Tryck 12,6 atm.abs.; 5,7 % kondensat.			Tryck 25,1 atm.abs.; 9,3 % kondensat.		
		Rest- gas	Kondensat -33°	-78°	Rest- gas	Kondensat -33°	-78°
CO ₂	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	"	2,2	2,8	0,4	2,8	0,6	0,6
O ₂	"	1,0	1,4	0,2	1,2	0,0	0,0
H ₂	"	24,5	26,0	0,0	27,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	"	1,4	0,8	2,8	0,8	2,8	3,8
C ₃ H ₆	"	1,9	0,0	29,6	0,0	25,8	19,0
C ₄ H ₈ + högre	"	0,1	0,0	10,2	0,0	8,0	0,1
C _n H _{2n+2}	"	21	18	54	16	62	75
koltal		2,0	1,6	3,3	1,8	3,2	2,7
N ₂	%	48	51	2,5	52	1	2,0

sts

Diagram XVI /blandrengas/.



Finreningen av restgasen skall också bearivas efter ...
linjer. Dels skall arbetas vid lägre temperatur än som hittills skett
och dels skall tvättning vid låg temperatur med olika kolvätebland-
ningar utföras. Undersökningen av tillståndsdigrammen kan äga rum på
det nuvarande laboratoriet, medan rektifierings- och finreningsförsö-
ken lämpligen böra ske i det projekterade gaslaboratoriet, där man får
tillgång till restgas samt kyl- och tvättmedel i form av kondensat från
Lindeanläggningen.

4. Isopropylalkohol och diisopropyleter.

De alltmer ökade kraven på högoktanvärdig flygbensin ha
givit anledning till att man sökt efter nya ämnen, som vid inbland-
ning i bensinen och efter tillsats av tetraetylbly som antiknocknings-
medel giva oktantal upp till 100. Som sådana ämnen kan nämnas isoktan,
aromater, alkoholer och diisopropyleter.

Som tidigare omnämnts innehåller gasen vissa mängder olefiner.
Genom anrikning kan en gas rik på olefiner och lämplig för syntetiskt
ändamål erhållas. När det särskilt är propylenhalten, som är hög, tor-
de i första hand en framställning av isopropylalkohol och diisopropyl-
eter komma ifråga.

I detta avseende torde det framför allt vara två metoder, som
äro användbara, nämligen kallsyra- resp. varmsyrametoden.

Vid den förra, som arbetar i två steg, upptages först propy-
lenen i svavelsyra, varvid isopropylsvavelsyra bildas. Vid utspädning
med vatten och destillation bildas isopropylalkohol och diisopropyleter.
Alltefter reaktionsbetingelserna blir mängdförhållandet mellan dem olika.
Vid varmsyrametoden hydratiseras propylen direkt i ett steg till diiso-
propyleter. Hydratiseringen sker vid förhöjd temperatur och vid när-
varo av lämplig katalysator.

Efter full utbyggnad av verket torde per dygn lågt räknat
kunna framställas 5 ton diisopropyleter. Räknar man med att en till-
sats av diisopropyleter endast höjer oktantalet rent additivt, alltså
utan inverkan på blykänsligheten, så höjes vid 10 %'s tillsats av eter
oktantalet för en bensin med 1,2 % tetraetylbly från 84 till 87. Det-
ta är lågt räknat, ty i allmänhet höjes blykänsligheten, så att verk-
liga oktanvärdet blir avsevärt högre. Dessutom torde med all säker-
het den raffinerade bensinens oktantal bli högre än 84. Som minimum
kan alltså förutses en produktion av 17.000 m³ 88-oktanig bensin per
år. Vill man tillåta en större tillsats av eter kan naturligtvis en
mindre mängd mera högoktanig bensin erhållas. Vid 25 %'s tillsats kan
cirka 8.000 m³ 92-oktanig bensin framställas.

Då laboratoriet icke har möjlighet att före färdigställandet
av gasol- och gaslaboratoriet framställa större mängder diisopropyleter
ur gasen hava försök i dagarna igångsatts att dels ur från T-fabriken i
Östrand erhållen propylen framställa isopropylalkohol, dels av denna
och av inköpt isopropylalkohol framställa eter. Vissa mindre partier
flygbensin med tillsats av 10 % eter skola därefter snarast möjligt
iordningställas för prov på Malmelätt.

En inblandning av diisopropyleter medför emellertid både för- och nackdelar. Mot dess höga oktantal, dess höga blykänslighet och frånvaron av isbildande tendens stå sådana nackdelar som dess relativt låga förbränningsvärme, dess vattenlösande egenskaper och nödvändigheten att tillsätta en effektiv inhibitor.

Den något sämre värmeeconomien kompenseras genom det högre oktantalet, enär kompressionen kan höjas. Samma effekt av motorn kan uttagas. För övrigt torde ett med diisopropyleter försatt flygbränsle ha sin största användning i flygplan, där bränsleåtgången är av mindre betydelse, alltså vid bl.a. jaktplan.

5. Polybensin.

Oktanhögvärda bränslen kunna också framställas genom polymerisation av i gasen befintliga olefiner. Den till omkring 200° förvärmade med något vatten försedda, på olefiner anrikade gasen, ledes vid ett tryck av cirka 20 atm. över katalysatorn, som utgöres av fosforsyra eller något salt av denna. Reaktionsprodukten upptages i lämplig tvättolja och avdrives. Vid polymerisering av hela olefinmängden torde man kunna räkna med en bensinprodukt med ett oktantal av närmare 90. Av hittills utförda försök framgår, att det torde vara lämpligt att räkna med en hydrering av den erhållna produkten. Denna har nämligen ett jodtal på mellan 200 och 300 och är sålunda mindre lämplig att använda både direkt som flygbränsle och som tillsats till den ur bensinen genom raffinering erhållna flygbensinen. Utbytet vid polymeriseringen kan troligen sättas till 70 %.

En för polymeriseringen avsedd apparatur håller nu på att iordningställas men av allt att döma torde en framställning av diisopropyleter ur propylen vara mera ändamålsenlig. Båda vägarna komma emellertid att prövas för att få klarhet i, vilken som snabbast för till målet och vilken som ger bästa resultatet.

En förutsättning att ovanstående gasförsök skola kunna utföras är tillgång till större mängder gasol, som först komma att finnas tillgängliga sedan gasolanläggningen överflyttats från Kinne-Kleva till Kvarntorp.

V. Aktuella problem för kommande arbetsåret.

De problem, som närmast äro aktuella för laboratoriet, äro de sist till behandling upptagna ovan men ännu icke slutförda gasförsöken samt kalium-, kalk- och gasbetong- undersökningarna. Gasförsöken kunna icke slutföras, förrän gasolanläggningen i Kinne-Kleva uppflyttats. Tiden, intill dess denna anläggning är klar, kommer att utnyttjas till vissa förberedande undersökningar över analysmetoder, framställning av katalysatorer samt apparattekniska undersökningar. Dessa senare komma att ske i samarbete med Försvarsväsendets Kemiska Anstalt.

För bestämning av paraffinhalten i gasen förbrännes en gas-luft- eller gas-syre-blandning i en Orsatapparat. Denna analysmetod

Oljan kommer allt framgent att vara föremål för studium, så att om möjligt en fullständig analys av densamma skall kunna erhållas, varigenom dess användbarhet och hur den bäst skall kunna förädlas fullt klart skall framgå. Extraktionsförfarandet kommer troligen att härvid få stor betydelse.

Kvarntorp, laboratoriet 1 december 1943.

E. Schjörberg

Sch/Fl.
S. 27.

Redogörelse

Över verksamheten vid Svenska Skifferolje Aktiebolagets laboratorium
i Kvarntorp arbetsåret 1944.

Innehållsförteckning:

	Sid.
I Inledning	1
II Oljeproblem	1
1. Jämförande undersökning av de fyra pyrolysmetoderna och av de vid dessa erhållna oljorna	1
2. Raffinering	3
3. Smörjolja och transformatorolja	7
4. Hydrering av skiffer	8
5. Krackning	8
III Aska och koksproblem	10
1. Kali- och lerjordsframställning	10
a. Enligt <u>Hultman</u> - <u>Collenberg</u>	10
b. Kaliframställning enligt autoklavmetoden	10
c. Den basiska uppslutningsmetoden	11
2. Gasbetong	11
3. Jordbrukskalk	12
IV Gasproblem	12
1. Gasanalys	12
2. Anrikning	18
a. Anrikning på aktivt kol	18
b. Anrikning genom djupkylning i <u>Linde</u> -anläggningen	20
c. Anrikning av rågas genom djupkylning	21
3. Isopropylalkohol och diisopropyleter	24
4. Polymerbensin	30
5. Trietanolamin som ersättningstvättvätska för alka- zidlut	31
V Aktuella problem för det kommande arbetsåret	31

Laboratoriets verksamhet arbetsåret 1944.

I. Inledning.

Under årets lopp har dels på grund av utrymmesskäl, dels på grund av de speciella gasproblemen ett särskilt gaslaboratorium uppförts. I detta inrymmer förutom den från Kinne-Kleva uppflyttade djupkylningsanläggningen, en halvteknisk avdelning, ett laboratorierutrymme och en mekanisk verkstad, endast avsedd för laboratoriet, varigenom möjlighet numera finns att snabbt få fram speciell laboratorieapparatursamt mindre reparationer fort utförda.

De redan förra året påbörjade arbetena ha fortsatt och delvis avslutats, varjämte nya sådana såsom hydrering av skiffer, kartläggning av bensinområdet och gasproblemet i hela dess omfattning ha upptagits till behandling. Drifts- och kontrollanalyserna ha naturligtvis ökat betydligt i antal, dels beroende på verkets utbyggnad, dels på grund av att från och med juli månad förädlade produkter framställas och utlastas, vilket fordrar en noggrann kontroll. Mycket omfattande vattenanalyser, i synnerhet på avloppsvattnet, ha utförts.

Laboratoriet har varit organiserat på samma sätt som föregående år. Civilingeniör Sundén har övergått som driftsingeniör till raffinaderiet och ersatts av civilingeniör Salomonsson och civilingeniör Hellestan har under senare delen av året delvis varit knuten till driften, i det att han övertagit det värmetekniska driftsarbetet.

Liksom i årsrapporten för 1943 kommer i korthet att beröras de undersökningar, som utförts på andra institutioner delvis i samarbete med Kvarntorpslaboratoriet.

II. Oljeproblem.

1. Jämförande undersökning av de fyra oljetyperna.

Resultaten av årets undersökningar över de fyra olika pyrolysmetoderna och av de olika oljetyperna äro i stort sett i överensstämmelse med de förra året erhållna resultaten, vilket framgår av bl.a. tabell 1, vilken återger, vad som erhålles vid pyrolys av 1 ton 6 %-ig skiffer enligt de olika förfarandena.

T a b e l l 1.

Produkt	Bergh	IM	Rockesholm	Ljungström
<u>Olja</u>				
kg	38	48	45	36
sp.vikt	0,975	0,970	0,970	0,870
<u>ASTM:</u>				
F.d. vid	80°	60°	80°	45°
5 %	140	120	150	70
10	160	135	175	90
20	190	165	215	125
30	225	190	250	155
40	265	225	285	180
50	300	260	300	210
60	-	300	-	245
70	-	-	-	270
Råbensin <170°	ca.10 vol.-%, ca.20 vol.-%, ca.10 vol.-%, ca. 35 vol.-%			
Råfotogen 170-230°	" 15 " " " 20 " " " 15 " " " 20 " "			
S-halt (frakt.<170°)	1,3 %	1,2 %	1,0 %	0,8 %
Jodtal (frakt.<170°)	130	140	130	60

Gas x/

m ³	60	38	120	42
kg svavel	14	15	25	15
kg gasbensin (frakt. 170°)	6	6	9	4
kg gasol	3,6	3,5	7,2	3,8
Aska kg	730	-	-	-
Koks kg	-	820	800	-

x/ Gasanalyser se tabell 2.

T a b e l l 2.

Data:	Bergh	IM.	Rockesholm	Ljungström
H ₂ S %	16	28	14	25
CO ₂	10	8	12	5
CO	1	1	1	0,5
O ₂	0,5	0,2	0,5	0,1
N ₂	35	12	25	2
H ₂	16	18	28	20
C _n H _{2n}	2,5	7	3	2
C _n H _{2n+2}	19	26	37	46
Värmevärdet i kcal/Nm ³	4800	8500	4800	9500

I förra redogörelsen angavs sammansättningen av 70 - 170°'s fraktionen vara:

	Olefiner	Aromater	Naftener	Paraffiner
<u>Bergh</u>	70	3	13	14
<u>IM</u>	72	1	9	18
<u>Rockesholm</u>	69	2	10	19
<u>Ljungström</u>	44	5	14	37

med den reservationen, att olefinhalten troligen på grund av analysmetodiken var något för hög och aromathalten något för låg. Ytterligare undersökningar ha verifierat detta antagande. Den mest sannolika sammansättningen av en 200°'s fraktion är nedanstående.

	Olefiner	Aromater	Naftener	Paraffiner
<u>Bergh</u>	55	15	10	20
<u>IM</u>	55	10	10	25
<u>Rockesholm</u>	55	10	10	25
<u>Ljungström</u>	35	10	15	40

Den exakta sammansättningen är ännu föremål för undersökning, som först kommer att föreligga färdig nästa år.

Kartläggningen av bensinen under 200°, som delvis sker i samarbete med Försvarsväsendets Kemiska Anstalt, torde även taga ytterligare månader i anspråk.

Mängden gasbensin (tab. 1) vid de olika processerna är ungefär densamma, som angavs förra året. Rågasmängden i m³ räknad per ton insatt skiffer var under första året vid Bergh-ugnarna omkring 105 men är numera sänkt till cirka 60, medan vid de övriga metoderna ingen nämnvärd ändring inträtt. Verkningsgraden på gasbensinanläggningen har under året med lämplig tvättolja och vid låg temperatur varit cirka 90 %.

2. Raffinering.

De under 1943 pågående undersökningarna, att försöka fastställa de i bensinen ingående svavelföreningarnas natur, ha fortsatt, men äro ännu icke helt avslutade. Så mycket är emellertid klarlagt, att närvaron av förutom kolsvavla, dimetyldisulfid, tiofen och alkylsubstituerade tiofener och fenylmerkaptan huvudsakligen är orsaken till bensinens svavelhalt.

Raffineringen, som nu företages i driftskala enligt de direktiv, som erhöles av laboratorieförsöken, har till alla delar verifierat dessa. Tvättningen med lut utföres med 1 % 15 %-ig natronlut. Härvid avlägsnas vätesvavla och en del fenoler samt de lägre merkaptanerna. Någon tvättning med utspädd svavelsyra företages ej, varför pyridinbaserna återfinnas i den raffinerade bensinen och ge denna en karakteristisk lukt. Ännu har icke förmärkts någon försämrad stabilitet, förorsakad av pyridinbasernas närvaro. I förra redogörelsen påpekades, att en viss avsvavling inträdde vid behandling med zink och saltsyra. Det är nu fastlagt, att denna avsvavling förorsakades av att de i bensinen förefintliga disulfiderna reducerades under bildning av merkaptaner, som antingen voro flyktiga eller också kunde avlägsnas genom tvättning med lut.

Som sammanfattning av hittills vunna driftserfarenheter vid raffineringen kan anföras, att för framställning av en fullt acceptabel bilbensin (20 - 30 % med kokpunkt under 100° , hartstal cirka 3 mg/100 ml, en svavelhalt i 200° 's fraktionen på cirka 0,6, färglös och fullt stabil) och fullgod motorfotogen (170 (200) - 230°) erfordras en behandling med 6 - 8 vikts-% konc. svavelsyra i 2-stegs motström med en kontakttid på 40 sekunder och under lindrig kylning (max. temp. 35°). Vid en sådan behandling av en 230° 's fraktion erhålles en ren förlust på max. 8 % (syra-tjäraförlust) och en polymerisationsförlust på max. 4 % /eldningsolja/. Vid denna milda raffinering har det visat sig, att ingen nämnvärd bildning av dialkylsvavelsyraestrar inträder. Man får nämligen vid destillationen ingen utveckling av svaveldioxid, trots att sumptemperaturen har hållits så hög som ända upp till 170° . Vid raffinering av kölsavlä-håltig bensin har den tvättade svavelsyrabehandlade bensinen behandlats med 3 % 10 - 12 %-ig metylalkoholisk lut, varvid laboratorieförsöken helt verifierats. Vid denna behandling avlägsnas också eventuellt bildade estrar.

Tyvärr har det visat sig, att den raffinerade bensinen har en halt av merkaptaner på ungefär 0.05 - 0.10 %, vilka ge bensinen en oönskad genäm lukt. Merkaptanerna kunna kvantitativt bortföras genom att behandla bensinen med natriumplumbit och svavel, varför en sådan anläggning nu projekteras och skall uppföras snarast möjligt.

Vid raffinering av Ljungströms-bensin har vid ovanstående behandling ännu lägre svavelhalter erhållits. Ett med denna bensin utfört försök att framställa flygbensin har utfallit, så att med 13 vikts-% konc. svavelsyra, fördelad på färsksyra i 2 steg och 1 motströmssteg, en bensin med 0,08 % svavel erhållits. Övriga data återfinnas här nedan:

Destillation enl. ASTM:

F.d. vid	35°
70°	25 %
100°	55 %
150°	95 %
Slutpkt. vid	165°
Spec.vikt	0,72
Ångtryck (38°)	0,50 kg/cm ²
Svavelhalt	0,08 %
Oktanvärde	68
Tillsats av 20 % bensol	75
Tillsats av 1,5 vol.% tetraetylblei	85
Jodtal	30
Harts	1 mg/100 ml.

För att en 87-oktanig bensin skall erhållas, måste svavelhalten ligga under 0,05 %. Oktantalet på bensinen sjunker då ytterligare, men samtidigt ökar blykänsligheten. Försöket skall upprepas med något mera svavelsyra och möjligen måste beröringstiden ökas. Likaså skall naturligtvis försöket upprepas med ugnsbensin.

blir cirka 0.2 %, får bensinen ett oktantal på 72 - 74, som genom tillsats av 10 % bensol ytterligare höjes ett par enheter och med 0.6 % tetraetylbly blir 82. Om sålunda Flygvapnet kunde förmås att använda en bensin med denna svavelhalt skulle både en B- och BC- bensin kunna framställas med mycket små förluster. B-bensinen användes i motorer, vid vilka närvaro av tetraetylbly icke får förekomma. För en sådan bensin har Flygvapnet särskilt intresse, enär all import från Amerika av denna bensintyp för närvarande är stoppad. En svavelhalt på cirka 0.2 % torde kunna godtagas, enär en flygmotor ju sällan köres i kallt tillstånd, varför kondensations- och därmed korrosionsriskerna bli minimala.

Vad den erhållna syratjäran beträffar ha stora svårigheter förelegat att på ett ekonomiskt sätt återvinna svavelsyran. Det har visat sig, att vid separering medelst separatorer en alldeles särskilt svårbehandlar syratjära erhålles. Denna avsette visserligen efter en tid en viss kvantitet olja, men att man för att erhålla en syra med 1 % olja måste tillsätta så mycket vatten eller vattenånga, att syrakoncentrationen blott blev cirka 30 %-ig. Tillsattes endast så mycket vatten eller ånga att syran blev cirka 50 %-ig höll denna syra 3 - 4 % olja, då vid uppkoncentrering av densamma en förhartsning inträdde, då syrans koncentration blivit 70 - 75 %-ig. För att en uppkoncentrering skall kunna äga rum utan koksavsättningar måste de organiska föröreningarna först avlägnas genom oxidation med varma gaser eller salpetersyrebehandling eller också genom vakuumindunstning vid tillräckligt låg temperatur. Med salpetersyra i överskott kan svavelsyran indunstas tills denna blir 98 - 99 %-ig. Syran, som erhålles, är svart och ger vid fullständig avdrivning en koksrest på 0,3 %. Vid tillsats av mycket små mängder kopparsulfat oxideras de organiska föröreningarna, så att en klar, rödaktig syra erhålles. Även vid längre tids kokning av den koncentrerade syran oxideras de organiska föröreningarna, så att en vattenklar syra erhålles.

För att en salpetersyrebehandling skall ekonomiskt löna sig, måste salpetersyraöverskottet kunna återvinnas, varför försök gjordes i Bofors att denitrera svavelsyran i en halvstor anläggning. Härvid visade det sig, att man för att få syran salpetersyrefri, måste använda så stora ångmängder, att den salpetersyrefria svavelsyran endast blev cirka 30 %-ig. För att denitrering skall vara ekonomiskt möjlig måste svavelsyrekoncentrationen vara högre än 50 %. Vilken koncentration man skall välja får en ekonomisk kalkyl visa. Hänsyn måste tagas till ångförbrukning, indunstningskostnader etc.

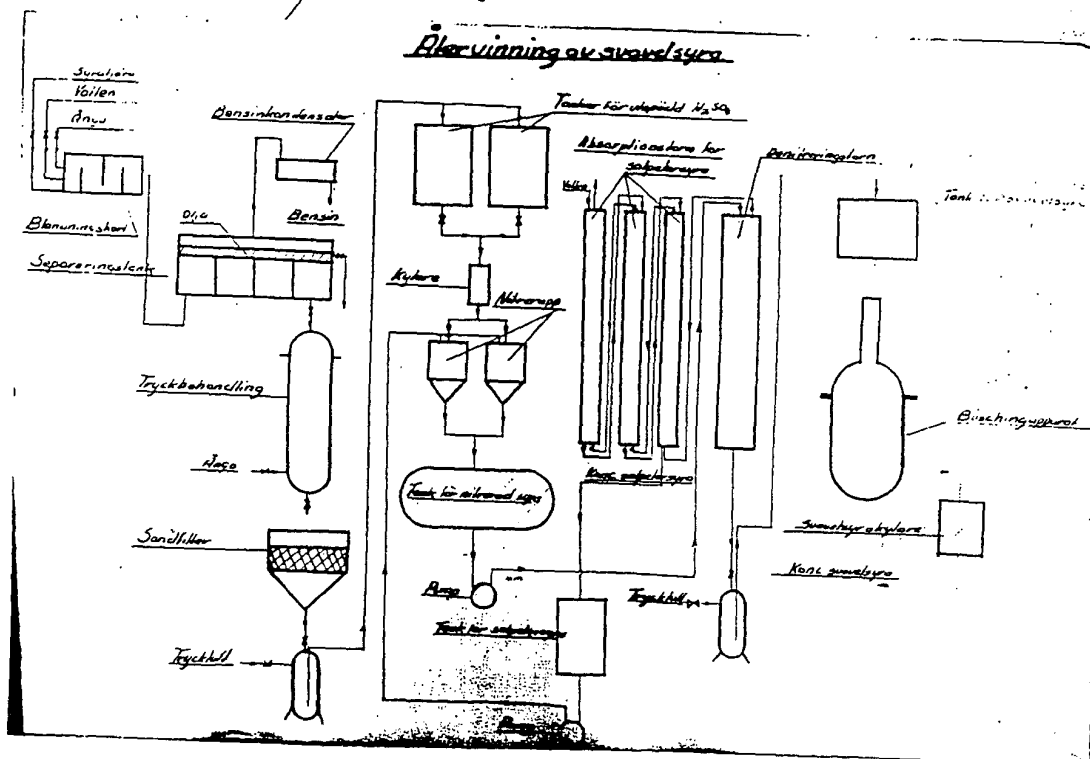
Vid vakuumindunstningen kvarstanna de organiska beståndsdelarna i syran. Då halten av dessa i vår syratjära är hög, torde metoden vara mindre lämplig. Materialsvårigheterna torde också bli stora.

Den process, genom vilken olja och en regenererad svavelsyra skulle kunna utvinnas, skulle omfatta följande moment och anläggningar:

2. Nitreringsanläggning.
3. Denitreringsanläggning.
4. Indunstningsapparat.
5. Därjämte filtreringsanordningar och cisternanläggning.

Bild 1 utgöres av en principskiss över en sådan anläggning.

Bild 1.



Över huvud taget synes det tvivelaktigt, om en lönande återvinning av svavelsyra kan ske. Om icke det för närvarande praktiserade sättet att pumpa upp syratjären på kokstippen av någon anledning i längden skulle kunna komma i fråga kan man tänka sig bränna den i ugn utan att utnyttja värmet och låta rökgaserna gå i skorsten eller också använda de SO_2 -haltiga gaserna för framställning av svavelsyra för verkets eget behov enligt kontaktmetoden. Eventuellt kan oljan i syratjären utfällas med vatten eller ånga, den utspädda syran pumpas på tippen och oljan uppblandas i eldningsoljan. Den ur syratjären efter en viss tid avsatta oljan är mycket svavelhaltig, varför en raffinering av densamma är otänkbar. Den pumpas därför in i eldningsoljan i sådana kvantiteter, att flampunkten på denna senare icke blir för låg.

Vid flygbensinframställningen, där större mängder svavelsyra ha använts, har svaveldioxidavspaltning vid destillationen förmärkt, vilken tyder på närvaro av dialkylsvavelsyrestrar. För att undvika denna bildning av svaveldioxid har den i förra redogörelsen omtalade förtälningsanläggningen byggts, men denna har hittills på grund av svårigheter med pumparna fungerat mindre tillfredsställande, varför något säkert uttalande om dess driftsduglighet ännu icke kan göras.

och kinne-kleva per manad kunna framställas nedanstående produkter och mängder:

3000 m³ bilbensin (30 % < 100°), kokpunkt < 200°
500 " fotogen, kokpunkt 200 - 230° och
4500 " eldningsolja.

Om flygbensinframställningen lyckas och blir aktuell, kan följande disposition av produkterna göras:

1700 m³ bilbensin (20 % < 100°), kokpunkt < 200°,
1200 " flygbensin (50 % < 100°), kokpunkt < 170°,
500 " fotogen, kokpunkt 200 - 230° och
4500 " eldningsolja.

3. Smörjolja och transformatorolja.

Enär landets försörjning med smörjoljor hittills kunnat tillfredsställas, ha de redan förra året avbrutna undersökningarna att framställa fullgoda smörjoljor icke återupptagits. Det är blott extraktionsförsöken med furfural, som den senare tiden upptagits till ny behandling för att få fram ett tillräckligt stort parti smörjolja, som skall provas vid Pentaverken i Skövde. I huvudsak är det till vakuum-fraktionen 175-260° (1 mm Hg tryck) som huvudintresset knutits. Den hittills erhållna provkvantiteten har nedanstående data:

Sp.vikt vid 20°	0,910
n _D ²⁰	1,502
Viskositet 20°	16,3° E
50°	3,4° E
80°	1,7° E

Viskositetskonstant: $\eta_{20-50} = 4,1$, $\eta_{50-100} = 3,9$

Felhöjd	2,46
Svavelhalt	0,33 %
Slightal	1
Jodtal	20

En smörjolja av ovanstående kvalitet bör vara användbar som motorsmörjolja åtminstone efter tillsats av t.ex. mobil-oil. Utbytet räknat på raffinatet torde ligga omkring 30 %. Vad transformatoroljan beträffar hava försöken vid AB Separator-Nobels laboratorium fullföljts och i det närmaste avslutats. Resultaten hava varit fullt tillfredsställande, varför AB Separator Nobel för närvarande projekterar en anläggning med en kapacitet på 12000 t/år ingående råolja med en kokpunkt < 230°. Ett utbyte på cirka 2800 t transformatorolja beräknas erhållas.

Vid Oljeraffinaderiet i Nynäshamn har på laboratoriet också framställts en fullt acceptabel transformatorolja med svaveldioxid som extraktionsmedel. På basis av de erhållna resultaten pågå just försök att i full driftsskala ur 1200 m³ Ljungströms-olja framställa tillräckliga kvantiteter för praktiska prov.

direkt positiva resultat.

4. Hydrering av skiffer.

Vid hydrering av skiffer har det visat sig, att vid hydreringstemperaturer på 450 - 500 ° erfordras mycket höga tryck för att ett högt utbyte och en tillfredsställande hydrering skall erhållas. Vid arbetstemperaturer under 450° kan ett tillfredsställande resultat erhållas vid tryck under 50 atm. De första hydreringsförsöken ha utförts vid Oljeraffinaderiet i Nynäshamn men ha senare fortsatts i Kvarntorp. De ha utförts i en 4-liters roterande autoklav med gasuppvärmning. Cirka 500 g skiffer (1 mm eller i styckestorlek 2 - 8 mm) har använts. Luft i autoklaven utspolas med vätgas, varefter den fylles med vätgas till önskat tryck och upphettas på 3 timmar till önskad temperatur samt hålles där en viss tid. Försökets förlopp följes genom att avläsa temperaturer och tryck. Efter avslutad hydrering får autoklaven delvis svalna, varefter oljan drives av. Efter fullständig avsvalning extraheras skiffern i en Soxhlet-apparat med bensol, som avdrives till 110°.

Som sammanfattning av hittills utförda försök, som fortfarande pågå, kan anföras, att med en 5 - 6 %-ig skiffer hava erhållits utbyten på över 15 %. De bästa betingelserna ha varit en arbetstemperatur på 400°, ett begynnelsestryck på 20 atm. och en arbetstid på 3 tim. Med ett begynnelsestryck på 10 atm. men för övrigt lika betingelser erhållas utbyten på inemot 14 %. Den erhållna oljan är ganska viskös och av mera mättad karaktär och har lägre svavelhalt än den olja, som erhålles vid den normala pyrolysen. Den erhållna oljan håller cirka 25 % under 230° men ger också ganska mycket sprött beck (cirka 50 %). För att undvika beckbildningen och möjligen också få ett högre bensinutbyte skola försök utföras med cirkulerande vätgas i autoklaven, som just är ombyggd för detta ändamål.

5. Krackning.

Med hänsyn till sprängämnesfrågans läge är det nödvändigt att utnyttja alla möjligheter att framställa toluol ur bl.a. skifferolja och skiffergas. Den lättare oljan, alltså i bensinområdet 65 - 200°, skulle katalytiskt kunna aromatiseras, varigenom toluol skulle bildas. Den tyngre oljan skulle kunna krackas under aromatiserande betingelser enligt Sarmiza-förfarandet, medan gasen efter anrikning på kolväxten skulle kunna pyrolyseras under aromatiseringsbetingelser. Det senare förfarandet skall, så snart gasol i större mängder blir tillgänglig, undersökas i Kvarntorp. Den katalytiska aromatiseringen skall av FKA undersökas på fraktioner, som raffinerats och avsvavlats i Kvarntorp. Samtidigt skall undersökas om man genom direkt fraktionerad destillation av den raffinerade bensinen skall kunna få fram toluol. För att lösa dessa frågor i deras helhet skall bensinen inom kokpunktsområdet till 200° kartläggas och skifferbensinens olika beståndsdelar om möjligt isoleras.

Den aromatiserade krackningen av tungolja anförtröddes för att vinna tid Oljeraffinaderiet i Nynäshamn. Försöken gingo i första

hand ut på att studera möjligheten att i analogi med Sarmiza-förfarandet, kracka upp oljan till lätta olefinkolväten. Det visade sig emellertid, att vid krackningen av en 250°s fraktion mycket hårda krackningsbetingelser voro nödvändiga och ändå erhöles blott ett utbyte av max. 17 % bensin, innehållande bensol, toluol och ev. stylobensol till ett utbyte av 6,3 vol.-% räknat på utgångsfraktionen, som utgör 20 vol.-% av tungoljan. Dessa aromater ha troligen erhållits genom direkt nedkrackning av tunga bensolkolväten i utgångsoljan. Gasutbytet blev lågt och gasens olefinhalt var blott cirka 30 vol.-%. Vid högre fraktioner blev utbytet ännu sämre. Vid en så hög krackningstemperatur som 350° har utbytet ökat med 2 %, samtidigt med att gasmängden ökar kraftigt, men gasen blir samtidigt magrare med större vätgashalt och mindre halt av propylen och butener.

Man kan alltså som slutresultat anföra, att skiffertungolja är mycket svårkrackad, beroende på hög halt av aromater och olefiner, varför det knappast föreligger någon utsikt att på denna väg komma fram till någon större produktion av toluol.

III. Aska- och koksproblem.

1. Kali- och lerjordsframställning.

a. Enligt Hultman - Collenberg.

Kompletterande laboratorieundersökningar hava under året utförts vid Reymersholms Gamla Industriaktiebolags laboratorium, Hälsingborg, varvid framgått att med 70 - 75 g 100 %-ig svavelsyra per 100 g slag i form av 30 eller 40 %-ig syra vid 70 eller 100° erhålles en utlösning av cirka 90 % Al_2O_3 och 80 % K_2O . Filtratet kommer under dessa betingelser att hålla cirka 100 g Al_2O_3 och 20 g K_2O jämte cirka 7 g Fe_2O_3 per liter. Denna relativt höga järnhalt tycks dock icke medföra, att den färdiga aluminiumprodukten kommer att hålla järn i för hög koncentration, detta trots att moderlut och tvättvatten köres runt, varvid naturligtvis förhållandet mellan Fe- och Al_2O_3 -koncentrationerna i den lösning, som går till kristallisation, ständigt ökar. Dessa laboratieförsök ha varit så uppmuntrande, att resten av Gullspångs-slaggen (ca. 7 ton) nedsänts till Hälsingborg, för att bearbetas i en därstädes uppförd halvstor anläggning. Ett första försök i denna gav till resultat att 95 % av aluminiumen och närmare 90 % av kalit utvanns.

b. Kaliframställning enligt autoklavmetoden.

I den på anslag från Industrikommissionens kaliforskningskommitté uppförda halvstora försöksanläggningen har en serie försök utförts. Utgångsmaterialet erhöles genom sintring av sållad blandning av 35 % skiffa koks och 65 % orsten i sintringspannor av olika storlekar vid Landsverk i Landskrona. Vid sintringen tillsattes något vatten och tändningen skedde med träkolstybb, hyvelspån eller träull. Totala halten K_2O i sintergodset har varierat mellan 1,8 och 2,7 %. Sintergodset har nedmalts i en Kertthorps vid Superfosfat-fabriken i Limhamn och sänts i kraftiga säckar till Kvarntorp.

Efter tillsats av varierande mängder vatten till sintermjölet göts den utrörda massan i formar och autoklaverades under 6 timmar vid 20 - 22 atm mättad vattenånga. Beroende på vattentillsatsen blev den autoklaverade produkten mer eller mindre tunnflytande. Vid vattentillsatsen upp till 75 % var autoklavgodset mycket hårt. Genom autoklaveringen blir 80 - 90 % av kalit i sintermjölet utlakbart.

Autoklavgodset maldes i en sirichblandare och lakades med 70 - 80°-igt vatten, filtrerades på nutsch och tvättades med 70°-igt vatten. Det visade sig emellertid vara ytterst svårt att tvätta ut kalit ur filterkakan. Filtreringshastigheten var dessutom mycket låg. De erhållna lösningarna, som skulle gå till indunstning, voro cirka 1-lösa med avseende på K_2O -halten. För att få mera koncentrerade lösningar har i stället för vatten moderlut från uttvättningen satts till sintermjölet, men vid de hittills utförda försöken ha icke mera kali kunnat utvinnas än vid blott vattentillsats. Likaså har autoklavgodset utrörts med kalihaltiga lösningar i stället för med vatten, men kaliutbytet har därvid minskat. Denna fråga är ju av stor betydelse med tan-

ke på indunstningskostnaderna. Försöken ha nu återförts till laboratoriet för att utröna vilka möjligheter som förefinnas att öka filtreringshastigheten. Autoklaveringstiden skall ökas, vattentillsatsen till sintermjölet minskas för att om möjligt minska SiO_2 -gelbildning och autoklavgodset upphettas före lakningen. Det har konstaterats att åtminstone det senare har mycket stor betydelse. Filtrerhastigheten har ökat från 400 till över 1000 liter/ m^2h . När dessa filtreringsförsök slutförts, skola undersökningarna beträffande möjligheten att återföra kalihaltiga returlösningar till sintermjölet och till autoklavgodset återupptagas och indunstningen underkastas prövning. Det hittills erhållna saltet har bestått till hälften av kaliumsulfat och till hälften av kaliumtiosulfat och kanhända en del polytionat. Genom CO_2 -tillsats vid autoklaveringen skulle man kanhända kunna få kalit delvis i form av karbonat.

c. Den basiska uppslutningsmetoden.

Den basiska uppslutningsmetoden har icke ytterligare bearbetats, beroende på att gasbetongförsöken och autoklavmetoden har tagit all tid och personal i anspråk. Den är emellertid laboriemässigt klar och skall så snart ske kan överföras i halvstor skala. I förra redogörelsen antogs, att vid denna metod vanadin och molybden överfördes i vanadat och molybdat. Dessa måste då återfinnas i laklösningen. En spektralanalytisk undersökning av laklösning och lakrest utvisar, att 61 % av askans vanadinhalt erhålles i utlakbar form.

Skifferns radium överföres vid uppslutningen troligen i karbonat, som ur lakresten skulle kunna utlösas med saltsyra. Det har också visat sig, att cirka 20 % av askans radiummängd (0,05 mg/ton) blir utlakbart. Den i askan totala radiumhalten motsvarar 150 g U/ton.

2. Gasbetong.

I förra redogörelsen omnämndes några förberedande försök att ur bränd kalk och koks erhållit material framställa gasbetong. Dessa utföllo i stort sett negativa. I stället har försök gjorts att av sintergods (koks, orsten och aska) få fram ett material, lämpligt för framställning av gasbetong. Dessa försök ha varit ganska uppmuntrande, i det att vid en volymvikt av 0,6 - 0,7 erhållits en hållfasthet på något över 50 kg. Till detta resultat kommer man också laboriemässigt med Yxhults eget material. Undersökningen drives nu i samarbete med Yxhults Gasbetongfabrik, med vilken ett kontraktsförslag på 20 år föreligger dels om gemensamma arbeten att ur ovanstående råvara framställa högvärdig gasbetong dels, om detta utfallit positivt, om fortsatt samarbete vid uppförande av en ny fabrik på 500 m^3 Ytång per dygn. I detta fall skulle Kvarntorpsverket leverera förutom det för autoklavering lämpliga sintermaterialet, erhållit genom sintring av koks, aska och orsten, dessutom ånga till självkostnadspris.

Frågan om anläggning av gaseldade schaktugnar för kalkbränning har icke förts mycket längre under årets lopp. Offerter äro begärda och delvis inkomna, varjämte en marknadsundersökning är begärd och påbörjad. Ur värmebalanssynpunkt synes det dock som om överskottet av gas för schaktugnarna blir i knappaste laget, varför ur denna synpunkt Kinne-Kleva vore en lämpligare plats för bränning av kalk. Orstenen är därstädes dessutom av högre kvalitet än i Kvarntorp.

IV Gasproblem.

Totalt produceras per dygn i medeltal 285.000 m^3 rågas, som fördelar sig på följande sätt:

<u>Bergh</u>	105.000 m^3
<u>I.M.</u>	45.000 "
<u>Rockesholm</u>	60.000 "
<u>Ljungström</u>	75.000 "

Genom att i synnerhet gasmängden från Bergh-ugnarna minskats betydligt, har blandgasens kvalitet ökat högst avsevärt. Dess värmevärde ligger omkring 6000 kcal/Nm^3 , beroende mest på att kväve- och kolsyrehalterna ha minskat, medan väte- och kolvätehalterna ökat. Det har tyvärr visat sig, att vid uttvättningen av gasbensin en del kolväteförluster i synnerhet av olefiner göras, så att olefinhalten på rengasen efter gasbensinanläggningen blott är cirka 3,5 % medan paraffinhalten är 25-30 %.

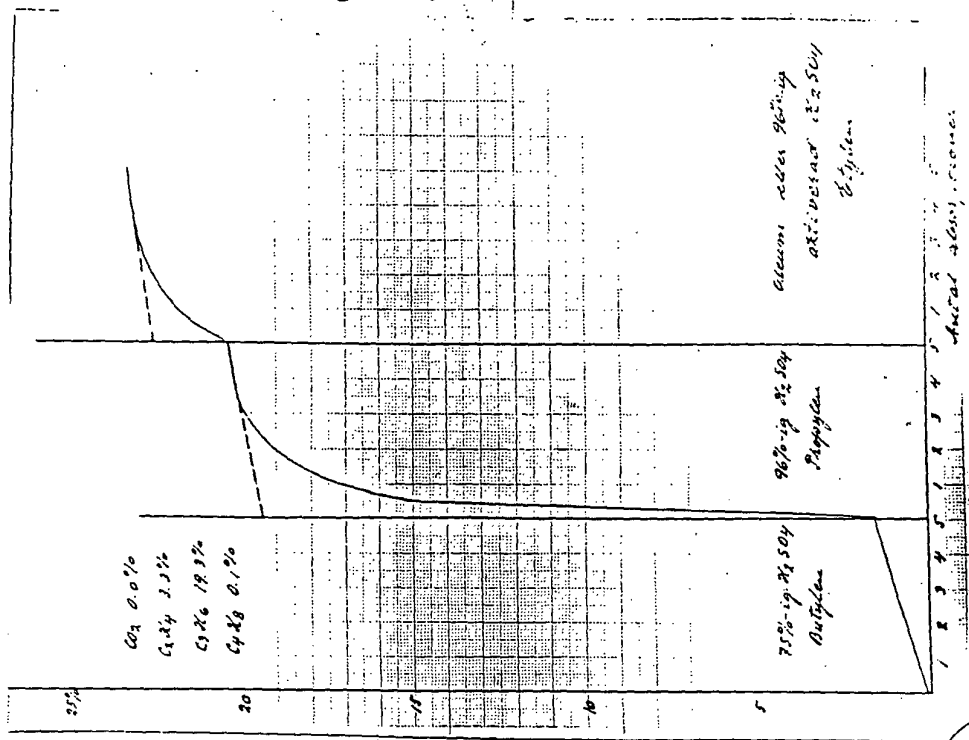
1. Gasanalys.

Vid en vanlig gasanalys enligt Orsat, kan blott summan av olefiner bestämmas, som dessutom troligen blir för hög. Förbränningen av kolväten är svår att utföra, enär det under stundom inträffar, att denna sker under krackning till kol, som är besvärligt att avlägsna från katalysatorröret. Dessutom kan resultatet icke räknas som metan, etan etc, utan man måste nöja sig med att angiva koltalet, som anger det genomsnittliga antalet kolatomer pr molekyl i paraffinblandningen.

I stället för att bestämma olefinerna med oleum enligt Orsat, har svavelsyra av olika koncentrationer använts¹⁾. Gasen får bubbla igenom varje syra 5 å 6 gånger med avläsning av kontraktionen mellan varje gång. Värdena inprickas i ett diagram och kurvans rätliniga del utdrages till ordinatan vid 0-absorptionen. Detta värde anger mängden av den olefin, som främst absorberas i syran av den ifrågavarande koncentrationen. Som absorptionslösningar ha använts 75 %-ig, 96 %-ig och med Ag_2SO_4 aktiverad 96 %-ig svavelsyra. Härvid absorberas i tur och ordning butylen, propylen, etylen. I stället för aktiverad 96 %-ig syra kan oleum användas, men i förra fallet erhålles en mycket flackare kurva, varför resultatet blir säkrare. Ett exempel på en Schuftan-analys återfinnes i diagram 1.

1) P. Schuftan Gasanalyse in der Technik (1931) sid. 41. P. Schuftan Über schwere Kohlenwasserstoffe und andere Bestandteile der Koksofengases, Von den Kohlen und Mineralölen 1928.

Diagram 1.



Schufthan-kurvor måste alltid granskas kritiskt, så att verkliga rätliniga sådana erhållas. Det gäller alltså att välja rätta syrakoncentrationen, så att man icke får konkava kurvor, som icke kunna extrapoleras. Vätet bestäms genom förbränning över kopparoxid och kolvätena genom förbränning ^{med} syrgas i en Kaleta-pipett, då koltalet kan beräknas. Denna metod tycks ge mer reproducerbara värden än förbränning i ugn över Pd-asbest. Olefinhalten i rengasen efter gasbensinanläggningen utgör 3 - 4 %, medan halten paraffiner är 20 - 25 %. Någon säker metod att bestämma de olika paraffinerna CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , och C_5H_{12} i denna finnes knappast.

Här skall blott antydast vilka vägar, som angivas i litteraturen samt den metod enligt vilken laboratoriet kommer att arbeta.

Den mest invändningsfria men också den mest komplicerade metoden är en s.k. Podbielniak-destillation vid mycket låg temperatur.

I Kinn-Kleva totaltkondenserade S. Bergh gasen och avkokade successivt vid olika temperaturer olika fraktioner, på vilka kol och väte bestämdes. Han antog, att binära blandningar förelågo och beräknade på så sätt sammansättningen. På grund av mycket ofullständig fraktionering äro hans analysresultat ganska osäkra.

Denna metod modifierades i fjol sommar av ett par praktikanter, numera ingenjörerna Salomonsson och Blomquist på så sätt, att gasen utspäddes med luft vid arbetet enligt Bergh och dessutom gjordes olefinanalys enligt Schuftan. Antager man att de fraktioner, som icke hålla etylen, propylen och butylen även äro fria från resp. etan, propan och butan samt att från och med en viss fraktion förhållandet metan: luft, eller nästa fraktion dessutom etan: luft etc. är konstant kan, om icke fraktioneringen är alltför dålig, en ganska näker gasanalys erhållas.

Metoder, som bygga på gasers olika löslighet, eller på rent fysikaliska metoder, såsom t.ex. fraktionerad diffusion, äro knappast möjliga med tanke på skiffergasens många komponenter.

Metoder, som med hjälp av adsorption eller desorption uppde- la gasen i flera fraktioner, borde däremot vara användbara. Desorption bör vara bättre, enär denna sker mera selektivt än adsorption. Vid kombination med en mätmetod av något slag, skulle man kunna få en mycket god analysmetod. Det är särskilt en av Henjes²⁾ angiven metod, som undersöktes. ~~test~~

Henjes apparat är så konstruerad, att vid desorption, som sker vid atm. tryck genom uppvärmning, de adsorberade gaserna måste stryka genom i samma riktning, som gasen gick vid adsorptionen, som sker vid -50° , och vidare så att den del, där gasen lämnar kolet vid desorptionen är kallast, varigenom följande vinnes. I den varma delen av röret frigö- ras gaserna selektivt och drivas mot den kallare. Här komma de gaser, som ha störst "affinitet" att driva ut de med lägre och taga deras plats på kolet. En verklig filtrering eller fraktionering inträder, så att i tur och ordning gaser med allt större affinitet till kolet kommer att drivas ut, allteftersom kolet blir mättat och varmare. De avdrivna gaserna få passera en apparat för mätning av värmeledningsförmågan λ , varigenom ett diagram med gasmängden som funktion av λ kan erhållas.

I stället för att mäta värmeledningsförmågan λ kan man mät- ta brytningsindex på interferometrisk väg. Därvid är det emellertid icke lämpligt att endast suga in gas i kolröret och sedan desorbera och leda desorptionsgaserna genom interferometern, ty på grund av dennas stora vo- lym åtgå stora mängder gas. I stället arbetar man med anrikning på föl- jande sätt³⁾. Gasen ledes genom en strömningsmätare och därefter till in- terferometern. Denna visar då gasens totala brytningstal. I ett visst ögonblick inkopplas kolröret och under hela försöket genomblåses gasen. Interferometerns utslag avläses, och tiden iakttages. Först adsorberas alla kolväten utom metan och interferometern ger ett konstant utslag, som anger brytningsindex för de inerta gaserna inklusive metan. Plötsligt är emellertid kolet mättat med avseende på etylen-etan, då dessa börja avgi- vas. Jämvikt inträder, när lika mycket etan-etylen bortföres, som till fö- res genom ursprungsgasen. Då visar interferometern ånyo ett konstant vär- de, som nu betyder brytningstalet för inerta + etan + etylen. Någon konstantvärde anger brytningstalet för inerta + C_2 + C_3 etc. Resultatet anges som en kurva över utslaget som funktion av tiden. På grund av att selektiviteten är dålig vid rumstemperatur, utfördes i en elektrisk ugn försök vid förhöjd temperatur.

Under antagande att blandningsregeln gäller för brytningsin- dex och att de enskilda komponenternas brytningsindex äro bekanta kan gasens sammansättning beräknas. Denna metod har undersökts av Kvantorns- laboratoriet på FKA i Ulriksdal.

2) Henjes: Oel und Kohle 14, 1079 (1938).

3) Roth, Ohme och Nickisch, Oel und Kohle 38, 1133 (1942).

Interferometern användes vid punkten bestämdes med kolsyra. När ingen jämförelsegas av sådant brytningsindex fanns att tillgå, att icke interferometerens mätområden överskredos, utspäddes gasolen med kväve och som jämförelsegas användes kolsyra. Vid skiffergasen direkt användes kväve som jämförelsegas.

Som resultat av interferometerförsöken kan följande anföras. Interferometerens mätområde är mycket begränsat och den torde icke lämpa sig för våra analysarbeten, som omfatta gaser av vitt skilda sammansättningar. För varje gas måste man pröva sig fram till antingen en lämplig blandning med t.ex. kväve eller en jämförelsegas av lagom brytningstal, så att man kommer inom apparatens mätområde. De provade Jungner-kolen och tyska kolen utom Silicarbon äro likvärdiga. Den senare kolsorten har avsevärt sämre upptagningsförmåga än de övriga. Skiffergasens halt av kolväten kan blott angivas approximativt, när interferometerens mätområde överskreds. Värdena på gasol och kondensat äro sämre, när kurvorna äro mycket svåra att tyda.

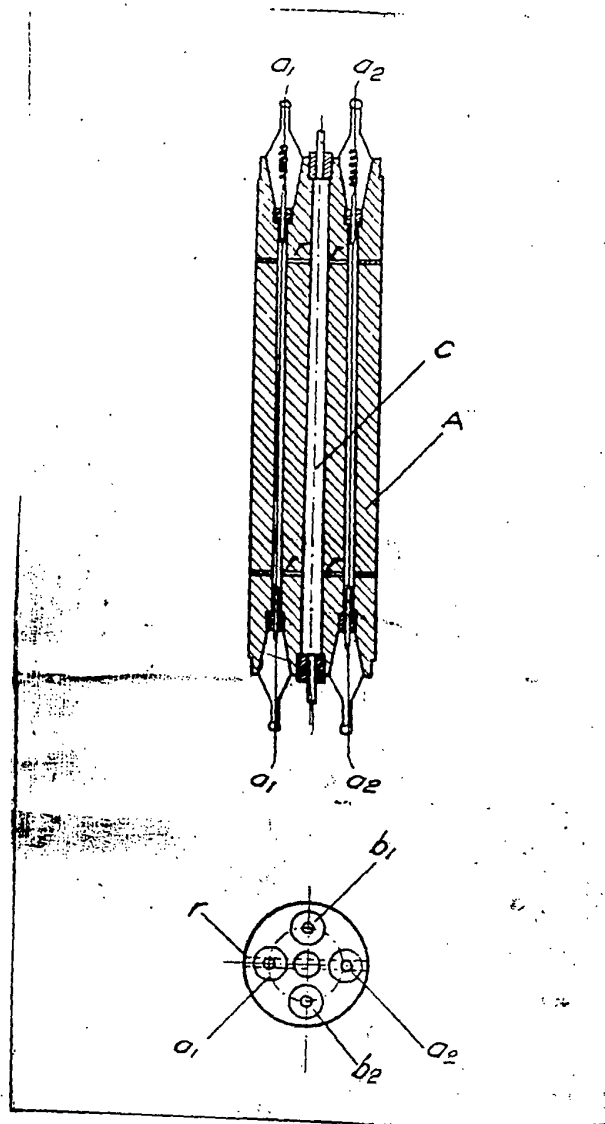
Den enda metod, som visat sig generellt användbar vid fullständig analys av i gasen förhandenvarande paraffiner, är den fysikaliska metod, som bygger på bestämning av värmelodningsförmågan. Den härför byggda apparaturen är beskriven i litteraturen⁴⁾. Dock är den något modifierad på härvarande laboratorium, så att den bättre passar våra förhållanden.

Apparaten utgöres av en i en Wheatstones bryggenordning inkopplad mätcell (fig. 1). Denna består av ett mässingsblock A med 4 st. 2 mm genomgående kanaler, a_1 , a_2 , b_1 och b_2 . I var och en av dessa är inspant en Pt-tråd. Trådens infästningar äro elektriskt isolerade från blocket samt gastäta. Hålen a_1 och a_2 äro medelst de radiella kanalerna r förbundna med centrumkanalen C. Vid analysens utförande är det meningen, att analysgasen skall blåsas genom centrumkanalen och blott genom diffusion komma i kontakt med mättrådarna, varigenom följande konvektion förhindras. De två andra kanalerna b_1 och b_2 äro förbundna med till- och avloppsrör för jämförelsegasen. För att få skarpare omslag ha i stället jämförelsegasen kopplats till diffusionskanalen och analysgasen direkt på trådarna. Det hela är väl isolerat för att hindra konvektionsströmmar.

Försöket tillgår så, att ett med aktivt kol fyllt järn- eller glaströr med vidsmälta kapillärtråd vid -50° får adsorbere en uppmätt mängd analysgas, ur vilken genom nedkylning bensinen utkondenserats. Desorptionen utföres på så sätt, att Dewar-kärlet med köldbaddat sänkes långsamt samtidigt med en med Dewar-kärlet förbundon elektrisk ugn kontinuerligt föres över kolröret. Detta sker med en sådan hastighet, att den per tidsenhet desorberade gammängden i möjligaste mån hålles konstant. Ugnens temperatur var maximalt 325° . Till kolröret är mätcellen ansluten jämte ett uppsamlingskärl för desorptionsgasen. Med täta intervall avläses utslaget på galvanometern i bryggekopplingen och mängden desorberad gas.

4). F.A. Stockol, P.A. Piosterman, Fabrikslab. 6,462 (1937).

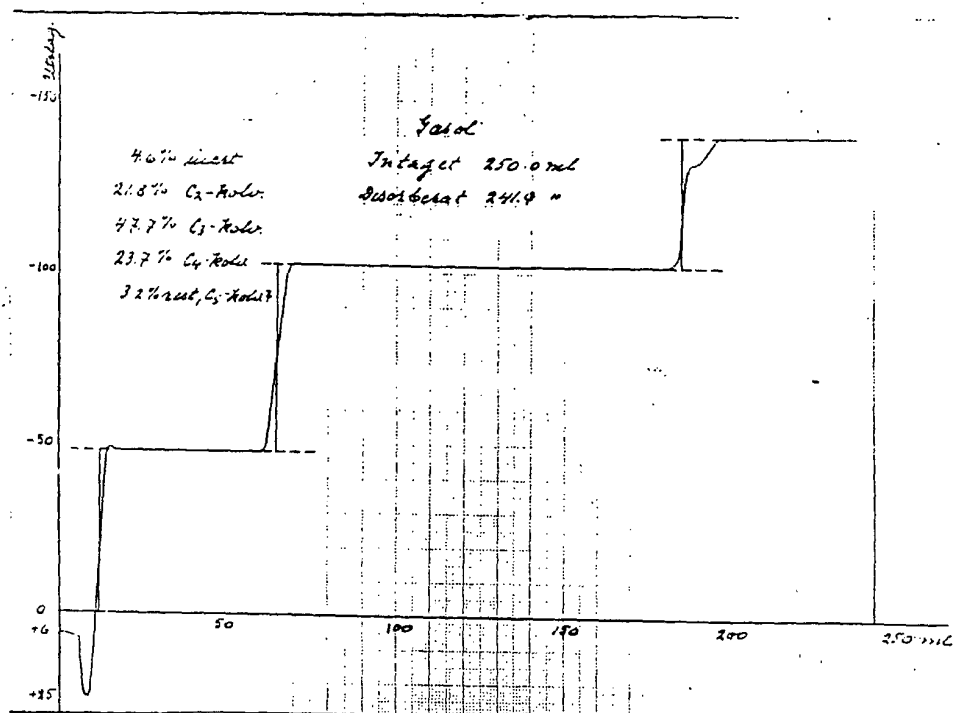
Figur 1.



Om värmeledningsförmågan för den undersökta gasen och jämförelsegasen är λ resp. λ_0 och V_g är galvanometerutslaget, blir om k är en apparatkonstant $V_g = k \times (\lambda - \lambda_0)$.

Som jämförelsegas användes luft och k kan bestämmas t.ex. med metan som referensgas. Det är emellertid icke nödvändigt att räkna ut λ , utan om i ett diagram som abscissa avsettes ml desorberad gas och som ordinata galvanometerutslaget, så angiva de horisontella delarna av kurvan i ordning C_2 , C_3 - och C_4 -kolvätena. Om dessa siffror kombineras med olefinbestämning enligt Schuften, erhåller man de olika kolvätemängderna.

Om den till undersökning föreliggande gasen är fattig på kolväten, måste en anrikning av dessa först äga rum på kollet till full mättnad, varefter desorptionen sker på vanligt sätt. Som exempel på ett diagram anföres analys av en gasolprodukt (diagram 2).



Det först erhållna utslaget på + 6, som angiver $N_2 + O_2 +$ (ev. CO), ökar till + 7, varefter erhålles ett hastigt utslag på + 25, som angiver metan. Kurvan stiger därefter brant till -47,5, vilket enligt andra försök måste motsvara C_2 . Den lilla knycken på kurvan kan möjligen tolkas som etylen. Nästa horisontella kurvdel (utslag -102) angiver C_3 -kolvätena. Vid nästa omslag erhålles åter en egen- domlig knyck vid -132. Möjligen är det i-butan jämte eventuell i-buten, som förorsakar denna. Samma knyck har upprepade gånger erhållits vid andra gasanalyser. Som C_4 -omslag räknas dock -140. Kurvan går icke helt fram till 100 % desorberad gas. Rosten utgöres troligen av pentan, vilket dessutom stödes av att efter desorptionen flytande produkter förefinns på rörets botten. Av värde hade naturligtvis varit, om man hade kunnat få en antydning till utslag över butanvärdet, vilket i så fall hade angivet pentan och hela den följande mängden hade kunnat räknas som $C_5 +$ högre.

Som sammanfattning kan anföras, att den utarbetade metoden för närvarande är begränsad till kolväten lägre än C_5 , men oljöst fullt användbar.

2. Anrikning.

För att kunna utnyttja de i gasen förhandenvarande kolvätena, måste som i förra redogörelsen meddelades, en anrikning av dessa ske.

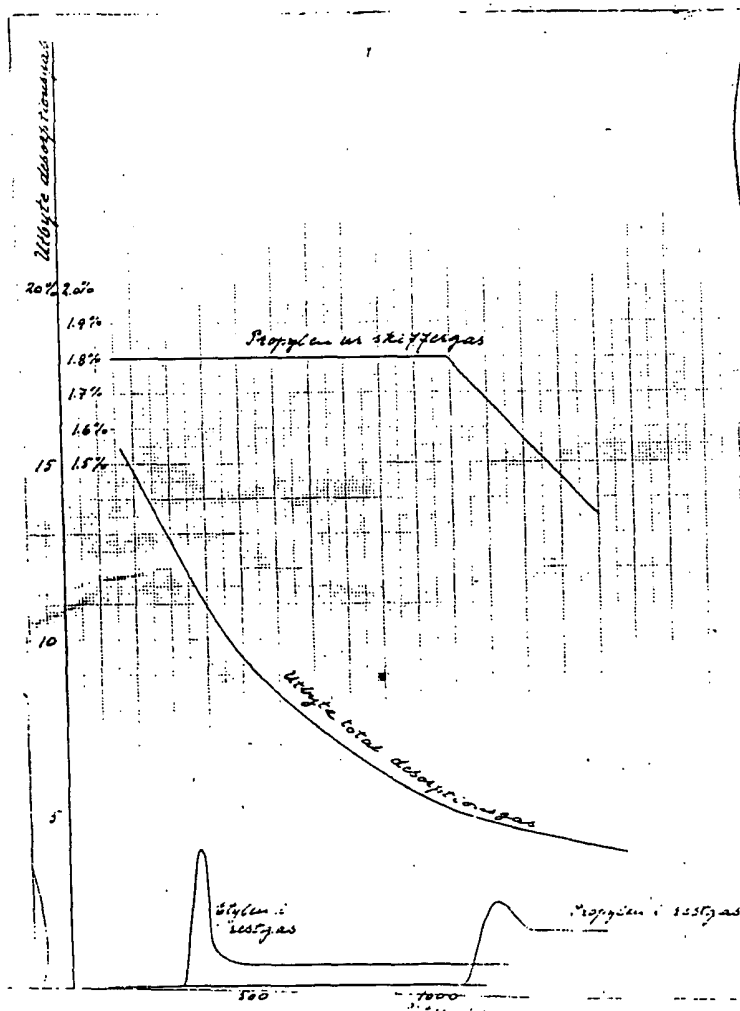
a. Anrikning på aktivt kol.

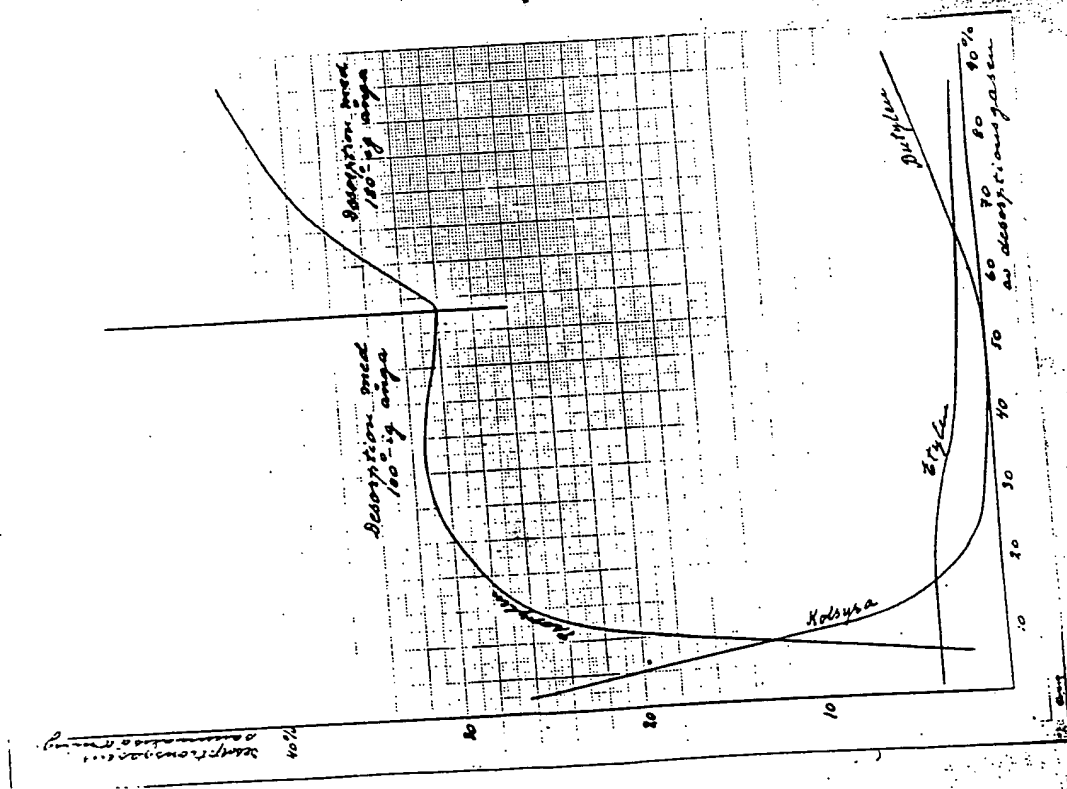
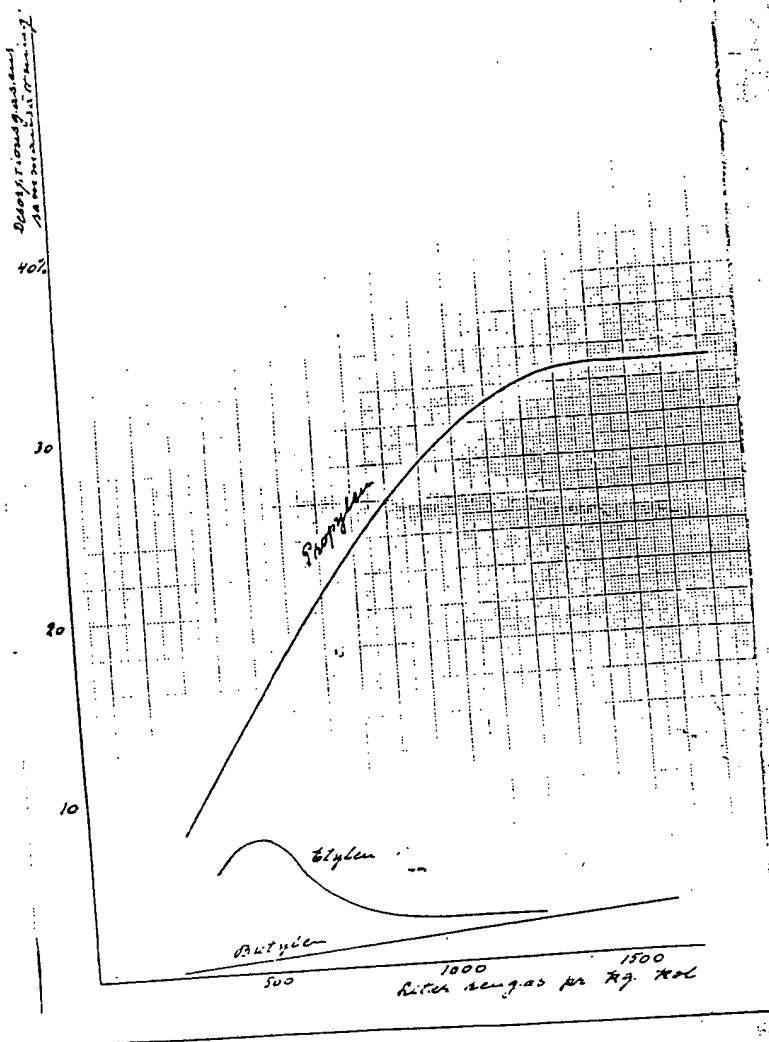
I förra redogörelsen antyddes vissa försök att anrika kolvätena medelst aktivt kol. Denna undersökning är nu avslutad.

En jämförande undersökning mellan Jungner-kol, (F3OK, Fl40 och ett pulverkol), några tyska kolsorter (Carbotex L och Carbotex K) samt Silicarbon utvisar, att det egentligen blott är det senare kollet, som förhåller sig avvikande, i det att adsorptionsförmågan för detta är mindre, men att man med detta kan erhålla en gas med högre halt av propylen. Desorption av kollet har skett med 100- och 180°-ig vattenång.

Diagram 3 utvisar, att om en kolsyrefri skiffergas med en halt av 1,8 % propylen får adsorberas på 1 kg kol, kan detta uppladdas med 1,1 m³, innan den avgående restgasen blir propylenhaltig, medan etylen redan slår igenom vid en uppladdning av 300 - 400 liter per kg. kol. Desorptionsgasens sammansättning vid varierande uppladdning framgår av diagram 4. Om gasen är kolsyrehaltig kan, genom att en första fraktion upptages och köres i retur en kolsyrefri gasol med 30 - 35 % propylen erhållas. Diagram 5 visar desorptionsgasens sammansättning vid olika desorptionsgrader.

Diagram 3.





Beträffande förgiftningsrisken äro litteraturuppgifterna mycket varierande. Av laboratorieundersökningarna i Kvarntorp framgår, att kolsets förgiftning av kolsvavla eller svavelväte är mycket obetydlig, om luft icke finnes närvarande. En förgiftning av kolset inträder först efter en ganska lång tid. Denna förorsakas blott till en ringa del av svavel eller svavelföreningar utan fastmera av kolväten, som icke kunna drivas av med vattenånga beroende på deras mycket starkt omättade karaktär. Harts bildas, som delvis täcker kolsets yta.

Vid adsorption av skiffergas på aktivt kol har vid desorptionen erhållits en olja med hög svavelhalt (ca. 16 %) och högt jodtal (ca. 300). Samma olja har isolerats ur det kondensat, som alltid bildas i gastuber med till 150 atm. komprimerad skiffergas. Denna olja har visat sig vara en blandning av kolväten och dimetyldisulfid. Oljan ger nämligen vid reduktion metylmerkaptan, som har isolerats som kvicksilvermerkaptid. I rengasen efter svavelverket har kolsvavla och litet svavelväte påvisats, men den totalt bestämda svavelmängden har alltid varit högre än den mängd, som motsvarar svavlet i dessa båda föreningar. Förklaringen är alltså, att förutom kolsvavla och svavelväte håller rengasen också metylmerkaptan, som mycket lätt oxideras till dimetyldisulfid. I kondensatet i gastuberna finns ytterligare någon svavelförening, som troligen är dimetyltrisulfid, vars isolering och identifiering pågår. Merkaptanhalten i gasen är ännu icke kvantitativt bestämd.

b. Anrikning genom djupkylning i Linde-anläggningen.

En del förförsök i den från Kinne-Kleva uppflyttade Linde-djupkylningsanläggningen ha utförts. Kapaciteten är 20 - 30 m³ rengas per timma. Denna komprimeras i en kompressor till cirka 8 atm., varvid temperaturen stiger till 60 - 80°. I ett tvättorn uttvättas kolsyran med natronlut, varefter restgasen fortfarande vid 8 atm.'s tryck nedkyles i en vattenkylare till en temperatur av 18 - 20° och ledes därefter genom två i serie kopplade värmeväxlare av vilka antingen den ena eller den andra nedkyles med den -100°-iga kalla restgasen från Linde-anläggningen. Så snart den med restgas kylda värmeväxlaren börjar sätta igen sig med is, kopplas i stället restgasen över på den andra, medan den igensatta värmeväxlaren upptinas av den 20°-iga skiffergasen. I värmeväxlarna utfällt vatten och bensen uppsamlas, medan den -20°-iga gasen vid ett tryck av 6,5 - 8 atm. ledes till Linde-apparaten och nedkyles med kall metangas. Denna, som erhålles från tuber, ledes via en natronluttvätt till en gasklocka med 1 - 2 atm. tryck, varefter den komprimeras i tre steg till 150 atm. tryck och efter passage av en oljeavskiljare och ett filter expanderas i Linde-apparaten. Metanet lämnar apparaten vid 20° och återgår till gasklockan.

Kondensatet, som kan uppmätas, uttages flytande vid -110° eller också "gasformigt" vid en temperatur av 10 - 15°. Mängden gasol i rengasen utgör cirka 100 g per m³.

Denna gasol håller alltid lite C₂-kolväten, som måste avlägsnas genom rektifiering, även om gasolen blott skall användas som bilbränsle, enär eljest trycket i tuberna blir för högt. I den händelse att gasolen skall användas som råvara för framställning av bensen eller tekniska produkter, måste den uppdelas i sina C₂-, C₃- och C₄-fraktioner.

För att möjliggöra detta har en destillationsanläggning bestående av tre stycken ånguppvärmda tryckkolonner med tillhörande kylanläggning byggts med en kapacitet, som motsvarar Linde-anläggningens kapacitet. Vid en första provdrift har den kompletta anläggningen fungerat tillfredsställande.

c. Anrikning av rågas genom djupkylning.

I förra rapporten redogjordes för möjligheten att genom djupkylning under tryck separera rågas å ena sidan i svavelväte-kolväte-fraktioner, å andra sidan i en restgas, som höll 1 - 2 % svavelväte. Man kunde avskilja 85 - 95 % av rågasens svavelväte. Ökades trycket över 25 atm. erhöles i stort sett i detta avseende ingen förbättring. Stora apparattekniska svårigheter ha förelegat samtidigt med att nya analysmetoder av kolväteblandningar ha måst utexperimenteras. För att befria restgasen från allt svavelväte ha två metoder undersökts, dels finrening genom att arbeta vid lägre temperatur, dels finrening genom att tvätta gasen med lämpliga tvättvätskor. Vid en temperatur av -104° (flytande etylen) erhöles en restgas, som blott höll ett par tiondedels procent svavelväte (tabell 3). Det visade sig emellertid, att denna temperatur var för låg, i det att fast kondensat alltid avskildes vid arbete med blandgas från svavelverket och täppte till systemet. Endast vid arbete med Ljungström-gas lyckades det att genomföra en del försök vid -102° . Som minimitemperatur torde -80° å -90° vara att anse som den lämpligaste. För att erhålla en restgas med en svavelvätehalt mindre än 0,1 vol-% måste alltså ett kompletterande förfarande tillgripas, varför en tvättning vid atmosfärstryck med olika tvättvätskor undersöktes, (diagram 6). Den till tvättning ingående gasen höll 1,22 % svavelväte. Dessa preliminära försök voro ganska lovande och då tvättning under tryck borde ge ännu bättre resultat utfördes några sådana vid tryck på 10 och 20 kg/cm². Försöken utfördes i en specialbyggd autoklav på 125 ml. Som omrörare användes en ändlös skruv, som under gång pressar gasen in i vätskan. Restgasen från autoklaven uppmättes och analyserades på svavelväte. Tvättvätskorna absorberade också en del etylen och mättade kolväten. Aceton var icke lämpligt vid arbete under tryck, enär fast kondensat avskildes. Metanol visade sig emellertid vara en ypperlig tvättvätska (diagram 7).

Diagram 6.

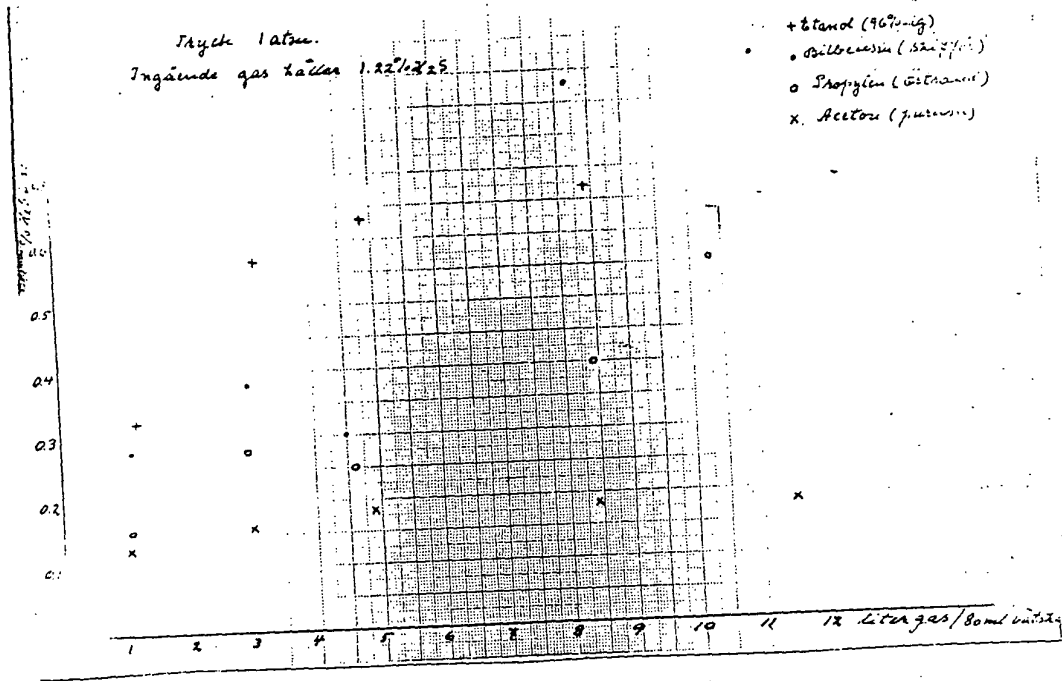
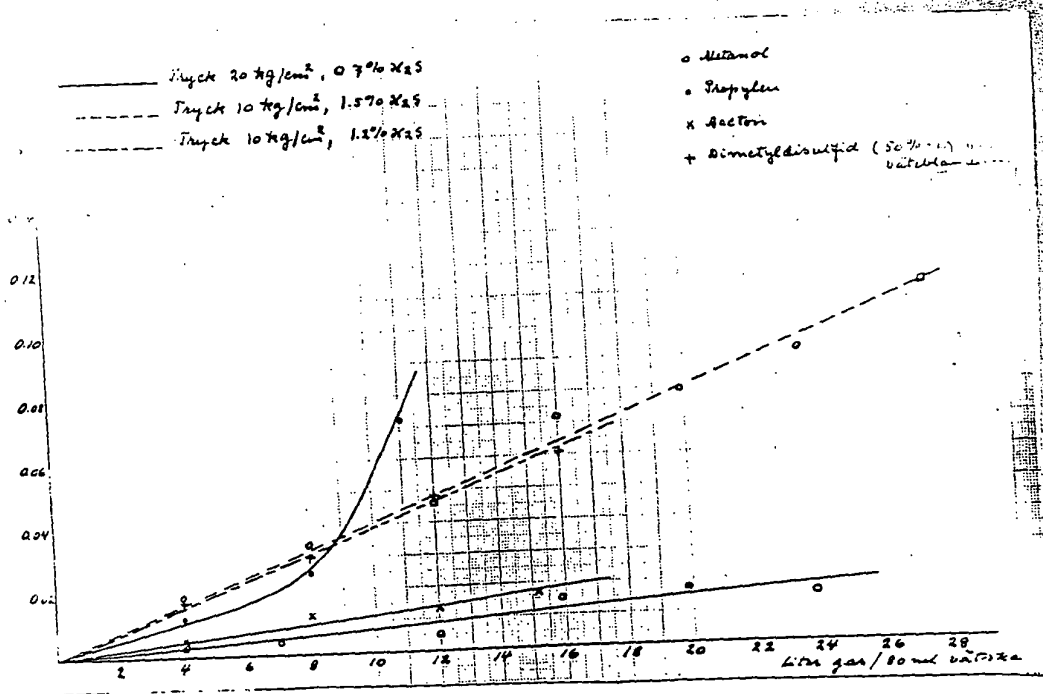


Diagram 7.



Tabell 3.

(Ljungströmsgas)

Gasens be- ständsdelar		Utgångs- gas	Tryck 6,5 kg/cm ² Rest- gas	Konden- sat -100°	Tryck 12,5 kg/cm ² Rest- gas	Kondensat -45°	-102°
H ₂ S	%	16,5	0,51	54,2	0,30	58,9	45,7
CO ₂	%	3,5	1,3	4,6	0,7	3,5	6,5
H ₂	%	31,0	43,0	0	53,0	0	0
C ₂ H ₄	%	0,3	0,0	0,6	0,0	0,8	0,6
C ₃ H ₆	%	0,5	0,0	1,8	0,0	2,8	1,4
C ₄ H _{8+h}	%	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
C _n H _{2n+2}	%	48,6	51,5	-	46	33	45
Koltal		1,3	1,0	-	1,2	2,8	2,0

Gasens be- ständsdelar:		Utgångs- gas	Tryck 20,0 kg/cm ² Rest- gas Kondensat -45° -102°		Tryck 24,3 kg/cm ² Rest- gas Kondensat -45° -103°			
H ₂ S	%	16,5	0,29	57,3	34,0	0,23	29,8	
CO ₂	%	3,5	0,3	3,3	6,0	0,6	55,6	6,4
H ₂	%	31,0	54,0	0	1	55	0	0
C ₂ H ₄	%	0,3	0,0	0,6	1,2	0,0	0,8	0,6
C ₃ H ₆	%	0,5	0,0	2,2	1,4	0,0	0,6	1,0
C ₄ H _{8+h}	%	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C _n H _{2n+2}	%	48,6	43	36	54	42	41	60
Koltal		1,3	1,1	2,4	1,9	1,2	2,0	1,6

Den genom djupkylning och efterföljande tvättning under tryck erhållna rengasen är fullkomligt torr och innehåller betydligt mindre svavelväte än rengasen efter alkazidtvätten i svavelverken. Denna gas är direkt användbar som bränsle och ur densamma kan erhållas genom fortsatt djupkylning väte eller vätekväveblandningar för ammoniaksyntes.

Vid undersökning av acetonen och metanolen efter deras användning som tvättvätskor visade det sig, att vid avdestillering av acetonen/erhölls en högkokande svavelförening, som ännu icke analyserats, medan fritt svavel utkristalliserade ur metanolen (luftoxidation). Ingen högkokande svavelförening hade i detta fall bildats i någon större mängd.

2. Isopropylalkohol och diisopropyleter.

I förra redogörelsen angävos två metoder att av olefiner framställa isopropylalkohol och diisopropyleter, nämligen kallsyrametoden och varmsyrametoden. Den senare synes erbjuda mycket stora experiment- och materialsvårigheter, varför laboratoriarbetet helt har koncentrerats på kallsyrametoden. De frågor, som i första hand upptagits till behandling, äro

1. Vilka äro betingelserna för största möjliga absorption i svavelsyra?
2. Vilka äro betingelserna för erhållande av maximalt utbyte av isopropylalkohol ur isopropylsvavelsyra?
3. Vilka äro betingelserna för framställning av diisopropyleter genom destillation av isopropylalkohol med svavelsyra?
4. Vilka äro betingelserna för framställning av diisopropyleter genom direkt destillation av i-propylsvavelsyra?

Som råvara vid ovanstående försök har använts skiffergaskondensat med cirka 25 % propylen eller inköpt propylen på tub. I förra fallet avlägsnades förhandenvarande gasbensin genom nedkylning till -20° och butener medelst 75 %-ig svavelsyra vid rumtemperatur, varefter gasen inladdes i kärlet med absorptionslösning. Propylenhalten bestämdes i gasen enligt Schuften. För att öka svavelsyrans absorptionsförmåga ha vissa metallkatalysatorer i form av tillsatta salter undersökts. Nickel har en svag inverkan, medan silvrets katalytiska förmåga är mycket stor. I senare fallet är inverkan av kraftig turbinering t.o.m. ganska liten. Resultaten framgå av diagrammen 8 och 9.

Diagram 8.

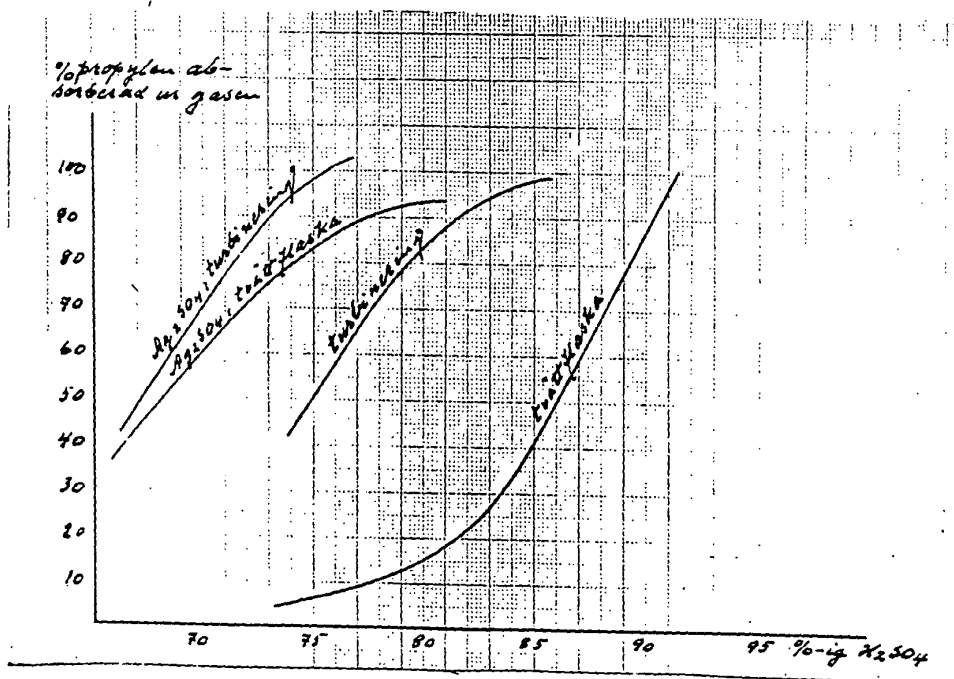
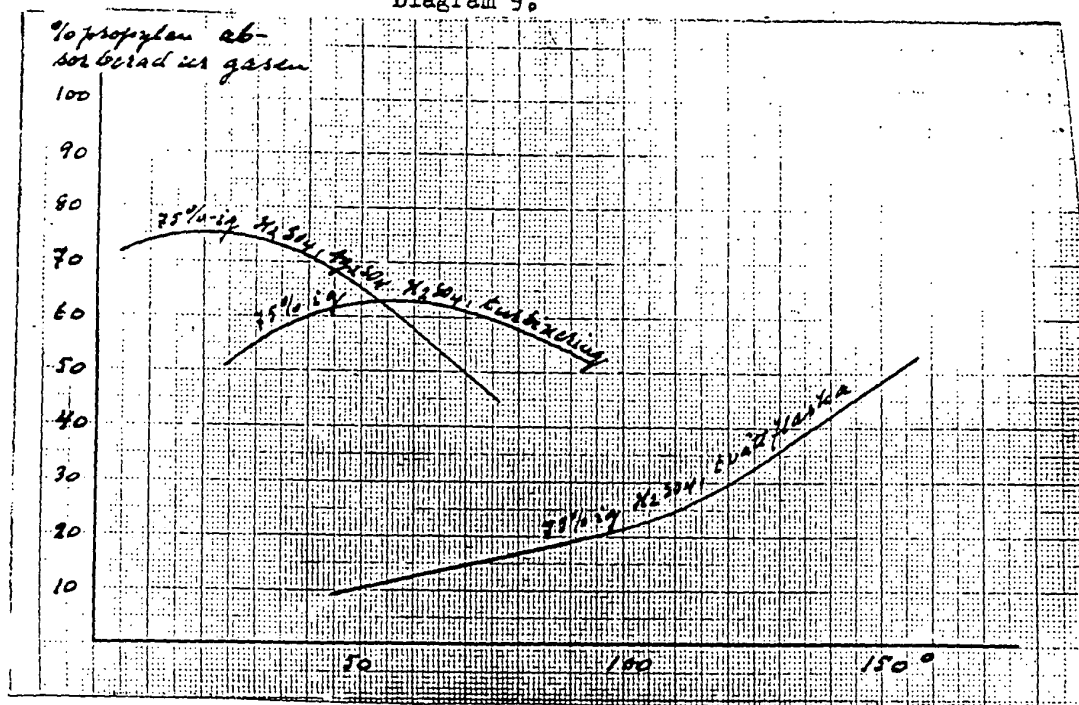


Diagram 9.



Av kurvorna framgå, att optimala betingelser för god absorption är förutom hög syrakoncentration, som av andra orsaker är olämplig, god kontakt och tillsats av silversalter (ca. 2 % Ag). Temperaturstegringen ökar reaktionshastigheten, men samtidigt ökar sönderfallet av i-propylsvavelsyran under återbildning av propylen. Optimal temperatur synes, beroende på om silver tillsatts eller ej, vara 20 - 50°.

För att bestämma de optimala betingelserna vid framställning av isopropylalkohol har absorberats vid olika temperaturer och med svavelsyra av varierande koncentration samt med olika utförande för att uppnå bättre kontakt mellan gas och svavelsyra. Av undersökningen framgår, att svavelsyran befördrar minst tre skilda reaktioner:

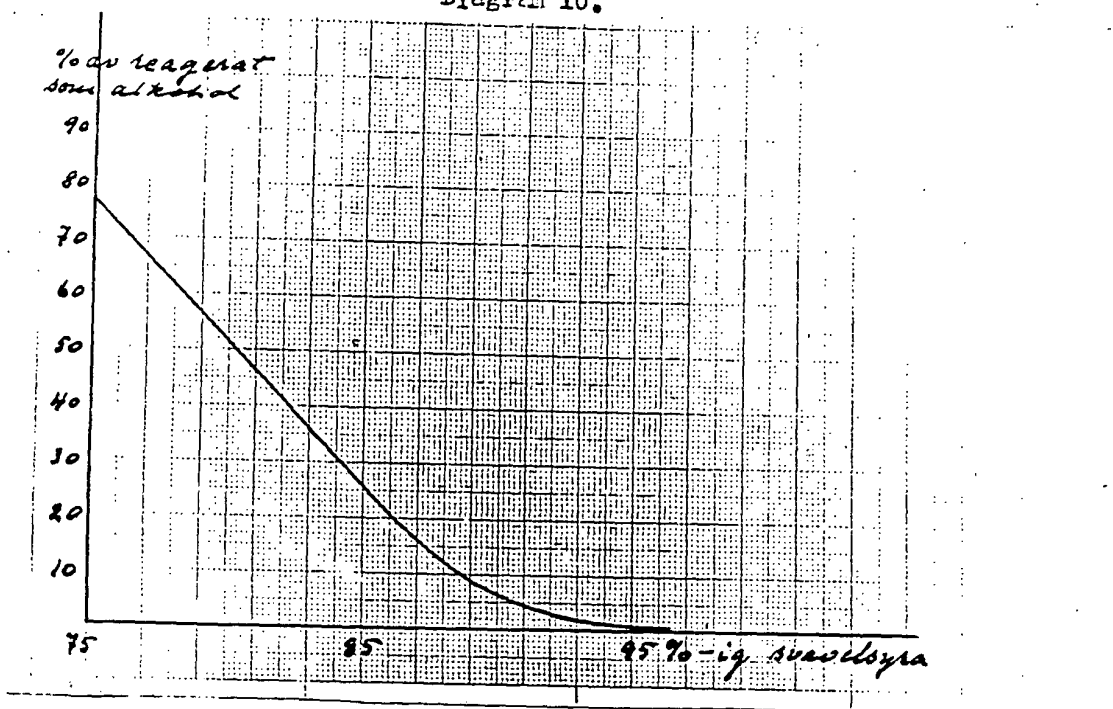
1. En olja bildas, bestående av mättade kolväten (alkylering).
2. En olja bildas, bestående av starkt omättade kolväten (polymerisering.)
3. Estrar bildas, som vid hydrolys ge alkohol (förestring).

Alkylering och polymerisation överväga kraftigt med ökad syrakoncentration och i någon mån med ökad temperatur. I samma mån som polymeriseringen avtar tilltag förestringen. Vid högre temperatur inträder förkoksning och svaveldioxidutveckling. Av diagram 10 framgår att man bör hålla syrakoncentrationen under 75 %. För att undersöka hur ett förhöjt tryck inverkar på absorptionen, har en autoklav konstruerats, i vilken god kontakt skall kunna åstadkommas mellan gas-vätska, eller om trycket är tillräckligt högt, mellan vätska-vätska. Det är ju att förvänta, att med ökat tryck syrans absorptionsförmåga skall stiga, så att man kan använda mer utspädd syra än 75 %-ig. Hur det ökade trycket inverkar på polymerisationen och andra bireaktioner skall också undersökas.

Alkyleringsprodukten erhålles som en olja, när den med gas mättade svavelsyran får stå, medan polymerisationsprodukten avskiljes som en olja, när syrablandningen spädes med så mycket vatten, att syrakoncentrationen blir cirka 35 %-ig. Vid destillation erhålles alkoholen

i destillatet, som måste fraktioneras ett flertal gånger.

Diagram 10.



Den efter hydrolysen kvarvarande syraresten ger efter indunstning till 75 % en brun men klar syra, som ånyo kan användas vid absorptionsförsök. En sådan 5 gånger regenererad syra har visat en kryptiskt märkbart nedsatt absorptionsförmåga. Det erhållna alkoholdestillatet kan absolutiseras med bränd marmor.

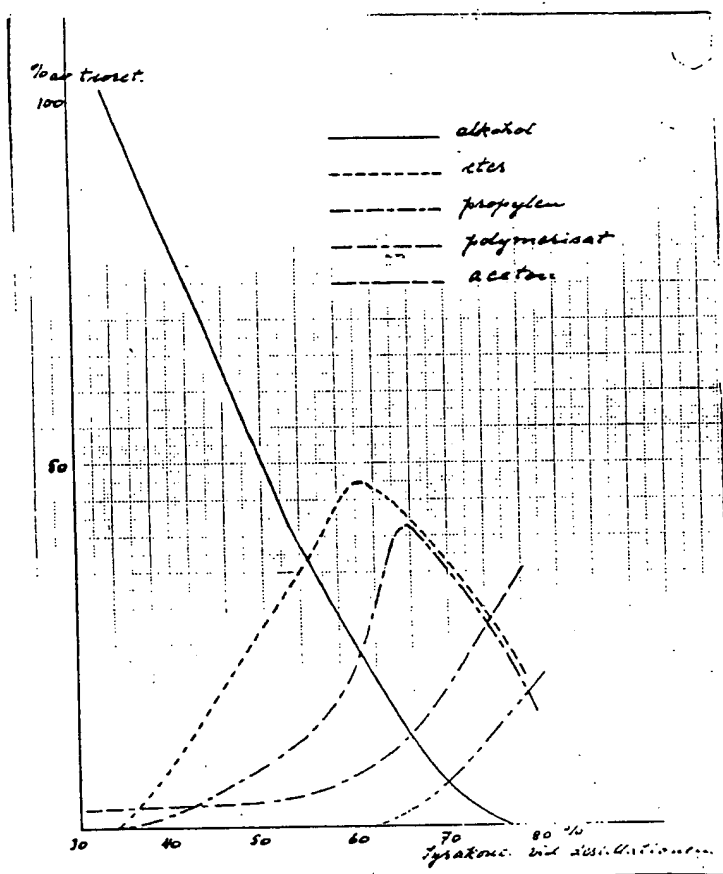
Diisopropyleter har framställts av absolut isopropylalkohol eller också direkt av gas och svavelsyra. I förra fallet utfördes försöken, så att alkohol och svavelsyra blandades, varpå blandningen destillerades under det att samtidigt mer alkohol tillsattes. Denna destillation har utförts i fraktionskolv, som hölls vid en viss bestämd konstant temperatur, eller med en 1 meters kolonn med reglerbart återflöde och uttag. Av de förra försöken ha framgått, att polymerisationsbildningen kan trängas tillbaka genom att driva av bildad propylen med kväve, då emellertid ökad bildning av propylen inträder. Det har visat sig, att under vissa betingelser inträder även bildning av aceton, som emellertid nästan helt kan förhindras genom att arbeta vid lägre temperatur (100 - 120°) och högt förhållande alkohol : syra. Försöken i 1-meters kolonnen utfördes med förhållandet alkohol : syra = 5 : 1 och vid en temperatur på 100 - 120°. Vid icke alltför stor destillationshastighet erhöles ett eterutbyte på minst 70 %, obetydlig oljebildning (polymerisat), ett utbyte av alkohol på 10 - 15 % och ett lika stort propylenutbyte. I händelse propylenen nyttiggöres, kan man alltså räkna med ett utbyte på inemot 100 %. Det vatten, som alltid bildas, minskar icke svavelsyrans aktivitet utan d stillerar över.

Vid framställning av diisopropyleter direkt ur gasen via isopropylsvavelsyra anordnades försöket på följande sätt: Propylengas från tub befriades från högre omättade kolväten genom att den ledde genom n

glasfildertvättflaska med 75 %-ig svavelsyra, varefter den via ett gasur och ett klorkalciumrör infördes genom ett uppnåthöjt rör i centrum av reaktionskärlet med 75 %-ig med silver aktiverad svavelsyra omedelbart under en snabbgående propeller, varigenom en emulsion av gas i svavelsyra erhöles. Enbart genombubbling av gasen i syran, även i kolonn, gav dåligt resultat. Efter avslutad absorption späddes syran till viss koncentration och destillerades under tillsats av vatten, så att koncentrationen hölls konstant. Destillatet absoluterades och fraktionerades i kolonn, varefter varje fraktion identifierades. Resultatet framgår av diagram 11.

Det direkta utbytet av eter är blott cirka 40 %-igt, men eftersom alkohol och propylen i stort sett äro de enda biprodukterna och dessa återgå i processen, torde det totala utbytet av eter kunna beräknas till 0,95 - 1 kg pr kg propylen.

Diagram 11.



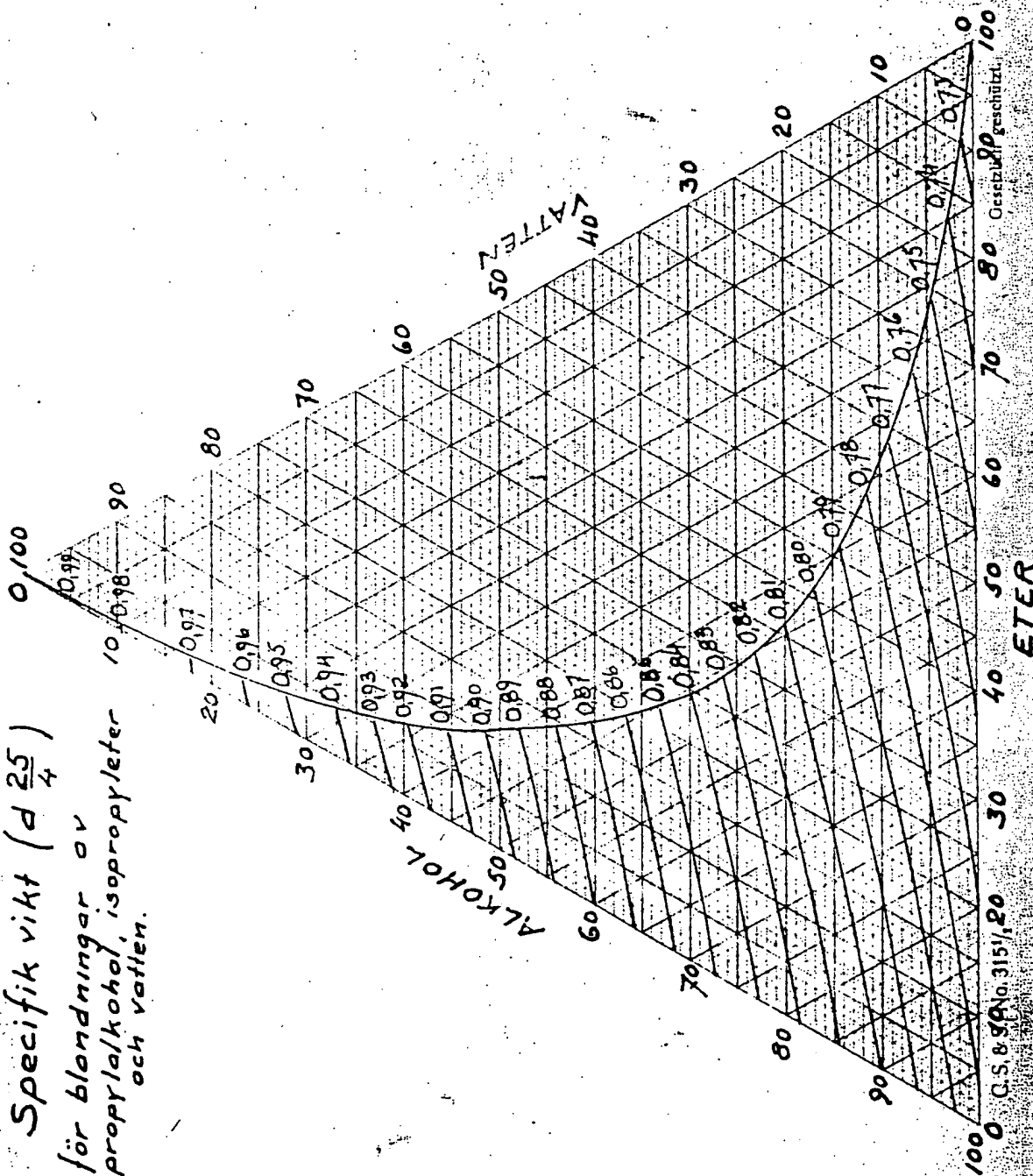
Regenerering av svavelsyran går bra, om dennas koncentration vid destillationen ej hållits för hög (< 75 %). Om man vid hydrolysen har för hög koncentration, håller det erhållna destillatet mycket stora mängder svaveldioxid löst. Om syrans koncentration är mindre än 35 % erhålles nästan uteslutande alkohol. Utbytet av isopropylalkohol är cirka 1,0 - 1,1 kg per kg propylen. Dessutom har konstaterats att ökad uppladdningsgrad minskar propylenbildningen utan att ökad oljebildning inträder och utan att aceton bildas. Då alkoholen ju går i retur, bör man oavsett eterutbytet välja hög uppladdningsgrad. Om det genom lämplig apparatkonstruktion och katalysatortillsats blir möjligt att använda 65 %-ig syra vid absorptionen, blir polymeriseringen ytterst minimal.

Bestämningen av de olika komponenterna i ett system av alkohol, eter och vatten jämte föroreningarna aceton och kolväten har visat sig endast kunna utföras med hjälp av spec.vikten före och efter absoluteringen samt ett ternärt tillståndsdigram, uppgjort med rena komponenter (diagram 12).

Diagram 12.

Specifik vikt ($d_{\frac{25}{4}}$)

för blandningar av
isopropylalkohol, isopropyleter
och vatten.



Ett flertal andra kemiska metoder och vattensammansättningar undersökts, men ovanstående metod har visat sig ge de bäst reproducerbara resultaten.

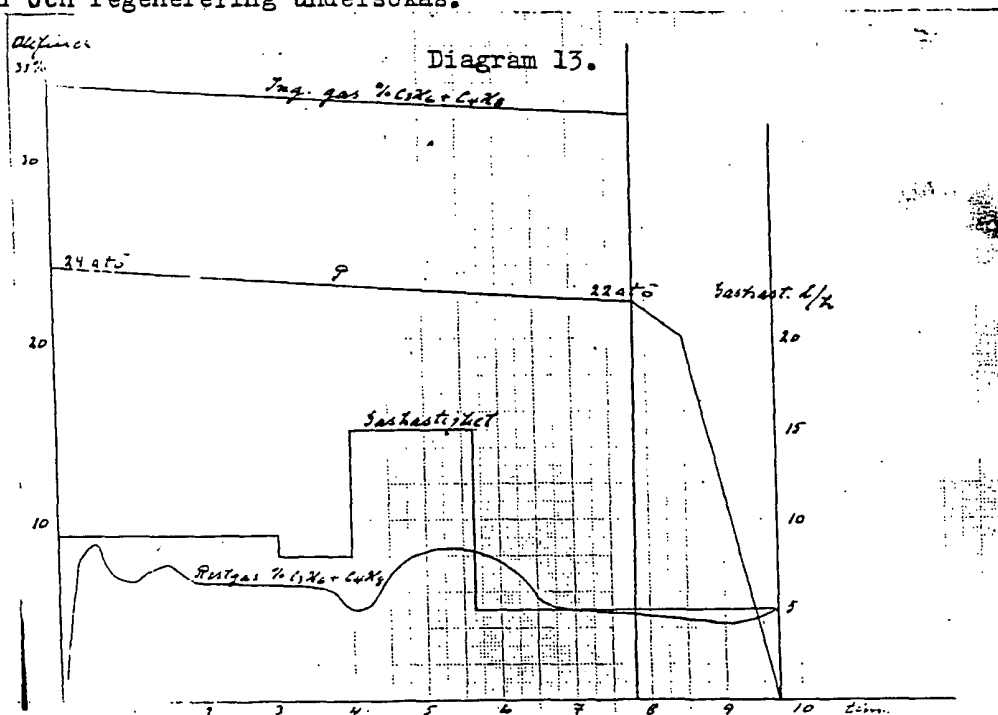
Med på laboratoriet framställd diisopropyleter har konstaterats, att 10 % eter höjer oktantalet för en flygbensin försatt med 1,5 vol-% tetraetylbley med 3 enheter, alltså från 84 till 87. 25 % eter höjer oktantalet med 6 enheter. Isopropylalkohol har ungefär samma effekt.

4. Polymerbensin.

Endast vissa försök att framställa polymerbensin enligt det s.k. U.O.P.-förfarandet har utförts beroende på dels att blott begränsade kvantiteter gasol ha stått till förfogande dels på att stora svårigheter ha förelegat att få fram ventiler av lämplig typ. Ett enda försök skall här anföras. Katalysatormassan framställdes av 350 g 90 %-ig fosforsyra och 400 g silikagel. Efter 24 timmar avsögs 160 g syra, varefter massan inlades i ett tryckrör och torkades i N_2 -ström vid 250° . Den förvärmade gasolen inleddes i katalysatorröret, uppvärmt till 200° vid ett tryck på 20 atm. Efter tryckreduktion utkondenserades reaktionsprodukten under iskyla. Försökets förlopp framgår av diagram 13. Restgasens olefinhalt ökar med större gashastighet. Den erhållna bensinen rektifieras i en 1-m kolonn med återflödet 5 : 1 och uppdelas i två fraktioner, $< 110^\circ$ och en $110 - 150^\circ$, med nedanstående fysikaliska data:

	Fraktion $< 110^\circ$	Fraktion $110 - 150^\circ$
Jodtal	322	253
n_D^{20}	1,39	1,43
S-halt	0,55 %	0,23 %
CS_2 -halt	0,33 %	0,0 %

Den erhållna bensinen är alltså starkt omättad, varför man måste räkna med en hydrering av densamma. Försöken komma att återupptagas, varvid naturligtvis de bästa reaktionsbetingelserna skola fastställas, bensinens karaktär närmare studeras och katalysatorernas livslängd och regenerering undersökas.



5. Trietanolamin som ersättningsvätska för alkazidlut.

För att finna en ersättningsvätska för alkazidluten har bl.a. trietanolamin undersökts i en apparatur, som i princip arbetar som alkazid-tvätten i svavelverken, alltså med kontinuerlig absorption och avgasning och med ånga som värmekälla. För att en tvättvätska skall vara fullgod fordras,

1. att den har hög verkningsgrad, d.v.s. stor absorptionsförmåga i kyla, medan den i värme lätt skall avge gasen,
2. att den har hög selektivitet,
3. att den är flyktig,
4. att föroreningar i gasen icke få inverka ofördelaktigt på densamma och
5. att den har lång livslängd.

Utförda försök visa, att verkningsgraden hos en 50 %-ig vattenlösning av trietanolamin är fullt tillfredsställande, även om den icke är fullt så god som vid ny alkazidlut. Selektiviteten är även god. Den avdragna gasens svavelvätehalt är lika stor vid användning av trietanolamin som av alkazidlut, medan större cirkulation är nödvändig för att erhålla samma renhetsgrad på rengasen. Trietanolaminens flyktighet tycks vara något lägre än alkazidlutens. Vad föröreningar i gasen och aminens livslängd beträffar har ännu inga undersökningar utförda, enär en större apparatur, som kan köras kontinuerligt under längre tid, här för är erforderlig. Syre förorsakar bildning av tiosulfat, men enligt litteraturuppgifter förstöres absorptionsförmågan först av stora kvantiteter tiosulfat. Trietanolaminens känslighet lär vara mindre än alkazidlutens. För att binda bildat tiosulfat kan ju pottaska tillsättas.

V. Aktuella problem för det kommande arbetsåret.

Kalium-, aluminium-, kalk- och gashetongproblemen hoppas jag skola vara avslutade under första halvåret av 1945. Extraktionsförsöken att framställa smörjolja och transformatorolja skola vara avslutade inom några månader likaså hydreringen av skiffer. Den basiska uppelutningsmetoden skall närmare studeras.

Undersökningen över de olika oljetyperna kommer att fortsättas samtidigt med att undersökningar komma att upptagas för att utröna, om möjligheter föreligga, att ur oljorna få fram några värdefulla tekniska produkter och om avfallsprodukterna från raffinaderiet och destillationen kunna nyttiggöras.

Det största intresset kommer att ägnas gasproblemen. Anrikningen i stort är i det väsentliga slutbehandlad. Djupkylningen av rågas för utvinning av gasbensen, gasol och svavelväte är laboriemässigt klarlagd, medan destillation av svavelväte- kolväte-fraktionerna, som är det svåraste kapitlet, skall studeras närmare, varvid tillståndsdigram skola tagas upp. För att utforska problemet ytterligare måste en försöksanläggning i halvstor skala uppföras.

Diisopropyleterframställning är just påbörjad i halvstor skala och det största intresse skall ägnas denna. Ett större parti skall framställas för Flygvapnets räkning, så att dess motortekniska egenskaper i blandning med flygbensin bli klarlagda.

Fraktionerad gasol skall ställas till A.B. Volvos och Agas disposition för provkörning i bilar. För övrigt kommer större delen av den organiska forskningen att koncentreras till undersökningar över de möjligheter som förefinnas att av gasol genom t.ex. alkylering, isomerisering, polymerisation och pyrolys framställa högvärdigt flygbränsle. Nitrering av de gasformiga paraffinerna skall tagas upp till behandling.

Kartläggningen av bensinen samt bestämningen av de i bensinen befintliga svavelföreningarna skall avslutas.

Stor omsorg måste också ägnas avloppsvattnet och därmed sammanhängande problem, ett arbete som är mycket omfattande och som just påbörjats.

Kvarntorp, laboratoriet den 15 december 1944.

B. Schjerve

R e d o g ö r e l s e

Över verksamheten vid Svenska Skifferolje Aktiebolagets laboratorium

i Kvarntorp 1/1 1948 - 30/6 1949.

Innehållsförteckning.

	sid.
I. Inledning	1
II. Olje- och skifferproblemen	1
1. Bensinens sammansättning och dess katalytiska raffinering	1
2. Fotogenfraktionen 200 - 300°	3
3. Hydrering av skifferolja	4
4. Pyrolys, extraktion och kemikaliebehandling av skiffer	5
5. <u>Bradford</u> - projektet	7
6. Den adiabatiska högtemperaturkalorimetern	8
7. Impregneringsolja	9
III. Aska- och koksproblem	9
1. Urenutvinning	9
2. Lättbetong	11
3. Stentillverkningen	12
IV. Diverse problem	22
1. Rökgaserna och med dessa sammanhängande problem.	22
2. Avloppsvattnet	30
3. Alkazid DIK	32
V. Aktuella problem för det kommande året	33

I. Inledning.

Någon större förändring av laboratoriets personalstyrka har under tiden 1/1 1948 - 30/6 1949 icke ägt rum. Ingenjör Hellestam slutade dock den första maj och platsen kommer tillvidare icke att besättas. Den oorganiska avdelningen kommer i viss mån att fungera som en analytisk avdelning till halvttekniska laboratoriet, så länge detta är sysselsatt med uramundersökningar. Ingenjör Hammar har varit i Amerika sedan oktober månad för att bl.a. studera katalysproblem. Tillbyggnaden av gaslaboratoriet är just avslutad och så snart ingenjör Hammer kommer hem skall Podbielniak-kolonnen, ultrarödspektrografen och oktantalssmotorn uppmonteras. Rök-, gas- och vatten-undersökningarna ha liksom under 1947 tagit mycket tid och sysselsatt ganska mycket folk. Ingenjör Pettersson har helt avdelats för dessa undersökningar och ingenjör Sandin har fått ansvaret för driftslaboratoriet.

II. Olje- och skifferproblem.

1. Bensinens sammansättning och dess katalytiska raffinering.

Resultaten av de undersökningar över skifferbensinens sammansättning, som pågått under många år och för vilka tidigare delvis redogjorts, äro nu sammanställda i ingenjör Hammars licentiatavhandling benämnd "Skifferbensinens sammansättning och katalytiska raffinering". Kvantitativa metoder för typanalyse av kolväten och svavelföreningar ha utarbetats och enligt dessa metoder ha skiffergas och skifferbensin analyserats. Kännedomen om bensinens sammansättning är naturligtvis av största betydelse vid val av raffineringametod vid framställning av motorbensin.

Den nya raffineringametod, som närmast varit i tankarna och som också närmare har studerats, har varit en katalytisk process. Denna måste förlöpa under hydrererande betingelser, ty först härigenom nedbrytes svavlet i tiofen och dess homologer till svavelväte.

Total hydrering av bensinens svavelföreningar och olefiner är genomförbar, men man erhåller då en bensin med ett alltför lågt oktantal. För att höja detta finnas flera möjligheter:

- 1) isomerisering av hydrerad bensin,
- 2) reformering eller aromatisering av hydrerad bensin eller hydrering under krackande betingelser,
- 3) selektiv hydrering.

Isomeriseringsförsöken ha just påbörjats.

Förlusterna i form av krackgaser bli emellertid ganska höga, så att framställningen blir ekonomiskt beroende på möjligheten att samtidigt få avsättning för bildad gasol.

Selektiv hydrering är ur alla synpunkter den mest lockande lösningen. Denna måste ske över en rätt vald katalysator och enligt en metod, som arbetar enligt den flytande katalysatorprincipen. Någon verkligt selektiv katalysator har ännu icke funnits, men kromhaltiga katalysatorer med låg aktivitet synes ha en viss selektiv effekt. Vid teknisk raffinering måste icke bara svavelföreningar utan även instabila kolväten, främst sådana med konjugerade dubbelbindningar (diolefiner), borttagas. Vid katalytisk hydrering angripas dessa emellertid långsammare än monoclefiner, varför en genom selektiv hydrering avsvavlade bensin på något annat sätt måste befrias från diolefiner. Detta torde emellertid icke medföra några svårigheter och torde bäst ske genom polymerisering. I stället för väte vid hydreringen kan man säkerligen räkna med att använda skiffergas, som håller cirka 20 % väte.

Ovanstående selektiva hydreringsförsök ha utförts i liten skala. Raffineringen tillgår så att en med lut behandlad råbensin blandas med vätgas eller skiffergas, förvärmes och införes under förhöjt tryck i en med katalysatorpulver fylld reaktor. I denna utvecklas så stora värmemängder, att man måste sörja för god avledning av värmen, enär raffineringen måste ske inom ett ganska snävt temperaturområde. Reaktionsprodukterna bortledas och nedkylas. Den icke kondenserbara gasen tvättas fri från svavelväte och återgår i systemet via en mellanbehållare. Katalysatorn kan efter användning renbrännas och på nytt användas. En halvstor anläggning är nu beställd. I denna skall i första hand undersökas katalysatorns livslängd och en rad driftstekniska problem, speciellt anordningen av katalysatorn, konstruktionen av reaktionskärnen och lämpligaste sättet att avleda hydreringsvärmen. Dessutom skola större mängder bensin framställas för praktiska lagrings- och motorförsök. Kapaciteten blir vid ett tryck av 15 till 5 - 10 liter bensin per timme.

Oljefraktionen med kokpunkt under 200° (bensin) har ju tidigare undersökts och är numera ganska känd, medan fraktioner tyngre än bensinen icke förut varit föremål för undersökning här i Kvarntorp. I och med att ingenjör Bille anställdes och en destillationsavdelning inrättats har större intresse kunnat ägnas åt den tyngre oljen. Det är i första hand oljefraktionen 200 - 300° , som har undersökts med avseende på dess fysikaliska och kemiska data. Denna fraktion kan ju få en ganska stor betydelse, enär den efter lämplig kemikaliebehandling eller exempelvis extraktionsaffinering möjligen kan få användning som diesel- och reaktionsbränsle eller också eventuellt som råvara för vidare förädling till syntesprodukter (sulfonerade föreningar). Arbetet bedrivs i stort efter två linjer, dels en analytisk-kemisk, dels en fysikalisk. Den analytisk-kemiska undersökningen skall klarlägga strukturen av de ingående föreningarna eller typen av föreningar. Detta sker på det sättet, att hela fraktionen uppdelas i små fraktioner, vilka var och en systematiskt analyseras och dessutom underkastas selektiv adsorption. De i laboratoriet tillgängliga fysikaliska instrumenten, i första hand spektrofotometern och infrarödspektrografen, komma därvid att vara till ovärderlig nytta. Genom IVA ha vi försökt få en Pulfrich-refraktometer, som också skulle vara till god hjälp vid detta analytiska arbete. Tyvärr har det ännu icke lyckats att uppdra denna eller någon liknande typ av refraktometer.

Men den fysikaliska linjen avses att få fram underlag för beräkning av i första hand en vakuumtoppningsanläggning och i andra hand annan nödvändig apparatur såsom värmeväxlare, kondensorer etc. För att få fram de behövliga jämviktskonstanterna konstrueras härtil behövlig apparatur. Denna kommer att tillverkas så att den lätt kan förses med fraktioneringstorn, varigenom den också kan användas för kontinuerlig destillation av andra produkter, som erhållas i verket.

Det praktiska arbetet med ovannämnda syfte har förskridit relativt långsamt, enär svårigheter förelegat, såväl på material- och plats- som arbetskraftsfronten. Tillräckliga mängder av den separata fraktionen av råolja ha genom enkel destillation nu erhållits och komma genom fraktionerad destillation att uppdelas i önskat antal fraktioner i den just färdiga destillationskolonnen. Denna måste provisoriskt monteras upp ute på Ljungströms-anläggningen. Kolonnen för adsorptionsanalys är

färdig att tagas i bruk.

Ingenjör Bille har utfört ett arbete som gått ut på att bestämma ångbehovet i Bergh-ugnarna. Den till ugnen tillsatta lågtrycksången tjänar ju i huvudsak två syften nämligen dels att bilda en ångkudde mellan pyrolyszonen och förbränningszonen, dels att genom sitt partialtryck hålla oljegaserna kvar i gasfas, tills de lämnat retorten. Dessa försök komma att upprepas med ny apparatur. Men kan dock redan nu konstatera, att ångmängden kan minskas till omkring 2 ton ånga/m³ olja.

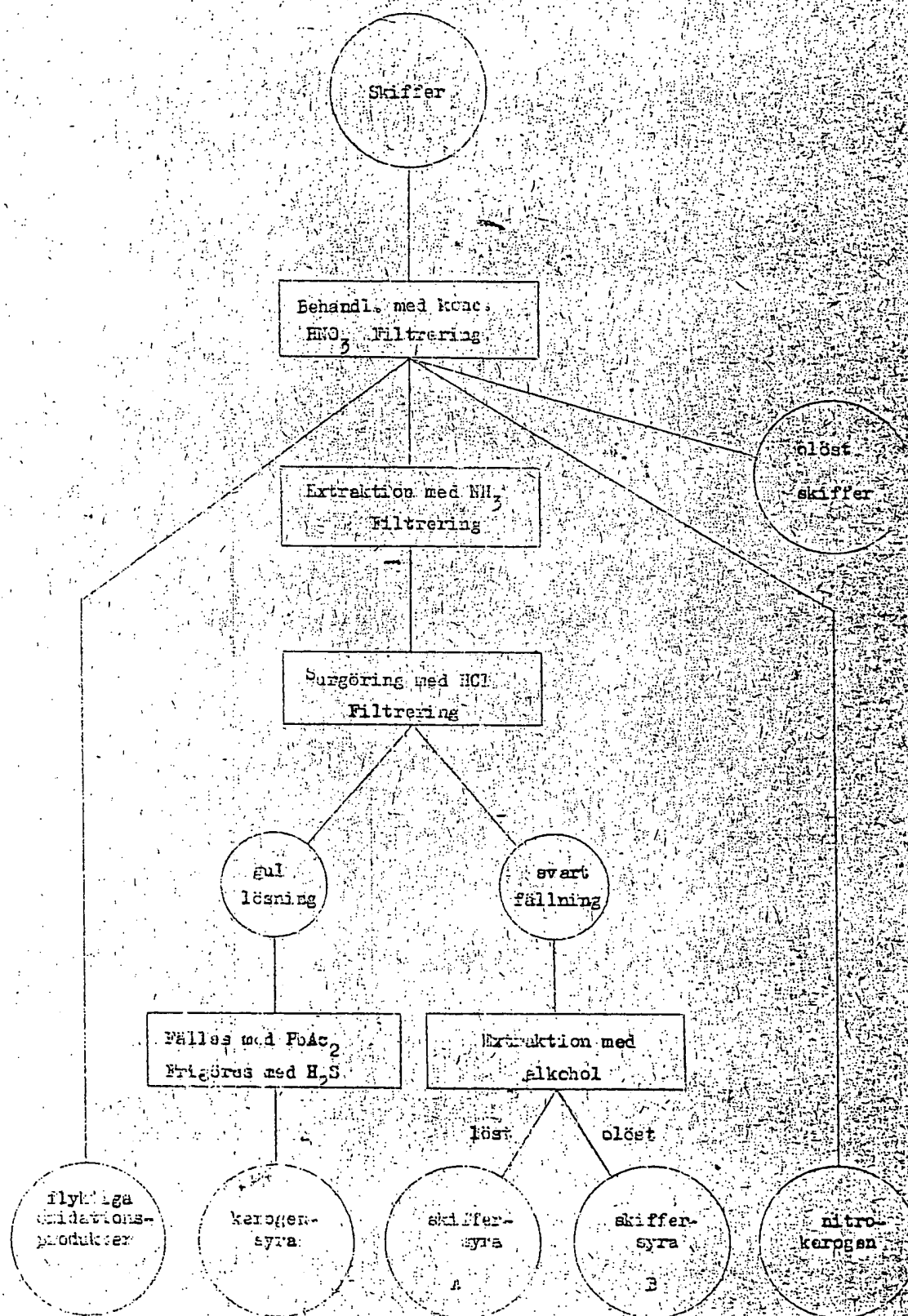
En enkel metod att klassificera inom kromatografi användbara adsorptionsmedel har utarbetats. Med hjälp av den ändring i brytningsindex, som uppstår hos en blandning av 50 vol-% n-heptan och 50 vol-% toluen, vilken under en viss tid varit i kontakt med adsorptionsmedlet, kan detta bedömas och klassificeras. Detta arbete kommer att publiceras i Svensk Kemisk tidskrift.

3. Hydrering av skifferolja.

Som i förra årsredogörelsen meddelades, hade mycket goda hydreringsresultat erhållits med Ljungströms-olja vid en hydreringstemperatur mellan 360 och 410°. Den bästa oljan erhöles vid lägsta volymhastigheten, då emellertid avverkningen blev liten och krackningsförlusterna betydande. Den optimala volymhastigheten torde vara 0,3-0,4 t/m³/h, men beror naturligtvis på temperaturen och katalysatorns beskaffenhet. I regel voro förlusterna på grund av krackning obetydliga, och ingen metan kunde påvisas i den cirkulerande vätskan.

Sedan de under olika försöksbetingelser framtagna oljorna upparbetats och undersökts var för sig, sammanslås alla oljor från de försök, som givit bästa resultatet, så att ett parti på 1450 kg olja erhöles. Detta gav vid destillation 540 kg basolja med en flampunkt på 130°C. Oljan raffinerades med 5 % 96 %-ig svavelsyra, neutraliserades, tvättades och behandlades med 5 % blekjord. Slantalet enligt Andersson-ASEA blev 0,15, vilket får anses bra med hänsyn till att oljekvantiteten var alldeles för liten för den för raffineringen använda apparaturen. Denna transformatorolja underkastas nu driftprov.

Ett stort antal försök ha gjorts med olja från ugnarna. Denna visade sig betydligt besvärligare att hydrera. Den är mer omättad än Ljungströms-oljan och har en stark tendens att polymerisera i reaktionskärlet och desaktivera katalysatorn. Egendomligt nog uppnåddes bästa resultatet med en katalysator, som först aktiverats med Ljungströms-olja. Resultaten av dessa försök föreligga ännu



grupper befunnits motsvara formeln $R(COOH)_{7.0H}/n$.

Den i alkohol olösliga delen av den råa skiffersyran utgjorde ungefär 50 % av dess vikt. Den var en svart, sur, i alkali löslig smetans med 62,3 % C och 6,3 % H. Den har benämnts skiffersyra B och motsvarar formeln $R(COOH)_{2.0H}/n$.

För att om möjligt nedbryta eller överföra skiffersyror till enklare, mera lätt identifierade substanser ha olika reaktioner prövats. Sådana har rå skiffersyra bromerats, smälte med kali och överförts till metyl- och propylestrar. Dessa försök ha lett till reaktionsprodukter, som eventuellt kunna identifieras, men arbetena äro ännu icke avslutade.

En av huvuduppgifterna i samband med studiet av skifferpyrolysen har varit bestämning av reaktionshastigheter. En grundlig teoretisk utredning av de allmänna lagerna för reaktionshastigheten vid olika pyrolyseförlopp har gjorts, men det skulle föra för långt att här redogöra för denna. Arbetet har fört fram till bekväma metoder för bestämning av reaktionsmekanismen och hastighetskonstanterna.

En undersökning över pyritens pyrolyse och svavelvätebildningen ur skiffer pågår, men denna har icke fortskridit så långt att någon rapport härom kan lämnas. Kolasyran har tydligen en viss betydelse vid svavelvätebildningen.

Den tidigare beskrivna modifierade Fischer-apparaturen har använts med gott resultat. Möjligen kommer beskrivningen av denna att publiceras.

5. Bradford-projektet.

Vid utvinning av olja ur oljeförande bergarter är uthytet i regel lågt. Under utvinningsens första stadium, då oljan med självtryck eller med hjälp av pumpar transporteras upp till markytan, erhåller man i runt tal en tredjedel av hela den tillgängliga oljekvantiteten. Man började därför ganska snart komplettera denna utvinningsmetod med s.k. secondary recovery, vilket innebär en utspolning i berget kvarvarande olja med vatten eller ibland med gas, exempelvis naturgas. Man kan på detta sätt få upp ytterligare en tredjedel av den totala oljemängden. Den sista tredjedelen kvarstår i berget.

Man har på sista tiden intresserat sig för effektivare metoder för oljans utvinning. Ett uppdrag till förbättring av secondary recovery har lämnats av Dr. Lundström, enligt vilket oljesanden skulle uppvärmas in situ på elektrotermisk väg. Den plats i Amerika det i första hand skulle gälla är Bradford, men de anordningar, som bl.a. utförts av pyrolyslaboratoriet tyckas ge vid handen, att förutsättningarna därstädes icke äro tillräckligt gynnsamma för den elektrotermiska metoden. Med hänsyn emellertid till den stora betydelse, metoden skulle kunna få i dagens oljesituation, skulle det vara synnerligen önskvärdt med fallförsök i

ringa djup, så att försökskostnaderna ej skulle bli för höga. Kanhända kan man finna en lämplig plats i Kanada, där stora fyndigheter av oljesand finnas. I samband med ovanstående undersökning har ett arbete beträffande strömning i porösa kroppar utförts. Det är för vidlyftigt att här försöka göra någon sammanfattning av detta, varför blott hänvisas till Teknisk Tidskrift, där det troligen kommer att publiceras.

6. Den adiabatiska högtemperaturkalorimetern.

Den tidigare beskrivna adiabatiska högtemperaturkalorimetern, vilken skulle användas för undersökning av en del termiska effekter vid pyrolyse av skiffer och värmebalansen vid denna, har sedan dr. Steckel slutat, överförts till pyrolyslaboratoriet. Vissa felkällor vidlätto apparaturen, varför en del förändringar vidtoges i konstruktionen och försöksmetodiken. Dessutom voro vissa delar av automatiken ej tillräckligt driftssäkra.

Sedan en del av dessa ändringar utförts i början av 1948 upptogs kalibreringskurvor och apparatkonstanter. Noggrannheten visade sig vara tämligen stor, men driftsäkerheten var fortfarande icke tillfredsställande. De fördringar man ställde på isärtagbarhet, utrymnesfrågor och material kunde icke förenas med kraven på gastäthet, isolering och kontaktsäkerhet. Ständiga avbrott under försöken inträffade. I början av detta år igångsattes därför en radikal omkonstruktion av kalorimeterns inre delar och i samband härmed bestämdes, att noggrannheten ytterligare skulle höjas. Så när som på adiabatiseringen, är ombyggnaden färdig. Denna har helt utförts på laboratoriet.

Ombyggnaden består huvudsakligen i att ugnsblocket har försetts med lock och gjorts av koppar i stället för av aluminium. Kalorimeterkärlet har gjorts i två delar, en yttre i ugnsblocket permanent monterad cylinder med känselkroppar för adiabatiseringen och temperaturmätningen och en yttre skifferbehållare. Termoskapeln för adiabatiseringen har ersatts med två Pt-motståndstermometrar, inkopplade i en Wheatstones brygga. En temperaturskillnad på $0,01^{\circ}$ åstadkommer en impuls av cirka 20 μ V mot förut 2. Denna impuls skall försöka förstärkas med en elektroröreförstärkare i stället för enligt den förut använda galvanometerfotocellmetoden. En del andra småförbättringar äro också genomförda, varför man har rätt att hoppas, att de resultat, som man kommer att uppnå med den omkonstruerade apparaturen, bli både säkrare och noggrannare än de som redovisats i förra årsredogörelsen.

7. Impregneringsolja.

De i förra årsredogörelsen omtalade toxiska försök, som pågingo vid Statens Skogs- och Träforskningsinstitut, äro nu avslutade. I utlåtandet därifrån fastslogs att under de för handen varande försöksbetingelserna syntes skifferoljan ha ungefär samma fungicida egenskaper som kreosotoljan. Efter det att detta goda resultat konstaterats, trädde bolagets försäljningsavdelning i kontakt med Vattenfallstyrelsen, Telegrafverket och Statens Järnvägar. Dessa verk hade för övrigt under hela försökstiden varit fullt informerade om hur läget varit. En provimpregnering av stolpar skedde i slutet av mäs vid Vattenfallstyrelsens impregneringsverk i Åsbro. Samtidigt skedde impregnering med kreosotolja och olja från Höganäs jämte blandningar av oljorna två och två. Användes skifferolja enbart tycks stolparna i vissa fall efter någon tid bli klubbiga. Detta kan visserligen också någon gång inträffa vid kreosotolja, men klubbigheten synes i senare fallet så småningom gå tillbaka. En blandning av lika delar skifferolja och kreosotolja förefaller ge ett gott resultat. Först till hösten kan man definitivt våga uttala sig om resultatet.

III. Åska- och koksproblem.

1. Uranutvinning.

De 1946 påbörjade uranundersökningarna ha fortsatt dels i laboratorieskala, dels i halvstor skala. De förra äro praktiskt taget slutförda, medan ytterligare tid erfordras för de senares genomförande. Dessa kunna för övrigt på grund av begränsade laboratorierutrymmen icke helt slutföras i Kvarntorp. I stället skola de fortsättas i samarbete med A.-B. Atomenergi på deras laboratorium vid Vinter-viken.

Resultaten av laboratorieförsöken äro sammanställda i ingenjör Hellestams licentiatavhandling samt i det arbete, benämmt "Polarografisk bestämning av uran" som publicerats i Svensk Kemisk Tidskrift 60, 253 (1948). De kunna enklast sammanfattas på följande sätt.

En jämförelse mellan skiffer och skifferaska som råmaterial har visat, att skiffer kan användas direkt för svavelsyraalakning, medan askan ej är lämplig direkt, dels på grund av det sämre uranutbytet, dels på grund av att en kraftig järnutlösning samtidigt äger rum. För att askan skall vara användbar erfordras det att den först måste underkastas en reducerande smältning. Att svavelsyra användes beror på dess pris, dess effektivitet och relativt lätt bemästrade korrosionsproblem vid dess användning.

Den optimala syrakoncentrationen är 30 %. Kornstorleken kan få uppgå till cirka 4 mm. Man kan arbeta vid rumstemperatur eller ända upp till 95 °C. Laktiden är ett par dygn ned till blott några timmar.

En serie motströmslakningar vid olika temperaturer ha utförts med gott resultat.

Flera olika metoder att fälla uran ha undersökts. Blott två ha förutsättningar att kunna tillämpas i teknisk skala. Den ena är fällning i sur lösning med hypofosfit och den andra är partiell hydroxidfällning.

Av undersökta metoder att fälla aluminium och järn är den enklast, som består i att vid 0°C utkristallisera alun och Mohre salt.

Den tekniska lakprocessen bör utföras som en samplakning vid rumstemperatur.

Lakningar med svavelsyrlighet ha även utförts, men dessa ha givit så lågt utbyte att det icke är tänkbart att enbart använda svavelsyrlighet för teknisk lakning. Däremot kan en kombination av svavelsyrlighet och svavelsyra ha vissa fördelar, såsom minskad svavelsyraförbrukning och kortare laktid. Emellertid kompliceras lakapparatens högst betydligt.

Goda utbyten ha erhållits med kolm som råmaterial. Laklösningen, erhållen vid kolmlakning, bör bearbetas genom partiell hydroxidfällning efter alunkristallisation.

Skifferaskan kan bearbetas, om den först underkastas en reducerande smältning i elektrisk ugn. Eftersom energikostnaden är mycket hög har möjligheten att göra nedsmältningen i en speciellt byggd liten masugn undersökts. Helt avgörande för denna möjlighet är slaggens viskositet. Tillsats av kaliumsulfat eller kalk är därför nödvändig. Slaggen kan lösas i svavelsyra. För att erhålla ett gott uranutbyte är tillsats av oxidationsmedel nödvändig.

Metodens största nackdel synes vara, att man måste försöka sälja 500-600 ton lerjord per ton producerad uran.

Det var för att kunna utföra ovan kort refererade arbeten nödvändigt att även ägna de analytiska problemen stor uppmärksamhet. Sålunda måste en ny analysmetod för uran utarbetas. Enligt denna bortskaffas provlösningens innehåll av järn genom elektrolys med kvicksilverkatod och kvarvarande störande metaller genom kupferron-kloroformbehandling. Uranbestämningen sker därefter polarografiskt.

framställd lättbetong troligen skulle bli bättre, om råmaterialet vid anghårdningen framställts genom sintring av orsten och aska, men att sintringsspannan icke fick vara för liten, då värmeförlusterna blev stora och utbränningsgraden ojämn. Försök ha utförts i en panna rymmande 700 kg material. Kalk och aska ha dels sintrats ihop, dels sintrats chargevis. Resultaten återfinnas i tabell 1.

Tabell 1.

Fri CaO i sint.	Skikt	Kalk- sort	Skiffermaterial		Tryckhållfasthet i kg/cm ² vid vol. v. 0,70					
			Koks %	Aska %	Max. värde		Min. värde		Medelvärde	
					//	⊥	//	⊥	//	⊥
8,3	1	Kalksten	0	100	69	67	43	55	59	60
8,1	1	"	10	90	54	67	35	74	46	60
9,0	1	"	10	90	48	58	40	45	41	56
13,2	1	Orsten	10	90	65	66	47	59	60	60
12,6	1	"	10	90	54	50	48	42	47	64
16,0	1	"	0	100	56	70	44	56	52	60
14,8	1	Kalksten	12	88	57	70	44	56	47	58
13,4	6	"	10	90	49	56	41	49	45	56
16,2	6	Orsten	10	90	65	72	37	47	57	60
17,6	6	"	0	100	49	72	31	41	41	59
16,2	9	"	0	100	50	66	32	49	58	55
Medelvärde					56	65	40	52	49	59

Målet var en hållfasthet på 60 kg/cm² vid en volymvikt på 0,70. Resultatet är sålunda icke fullt godtagbart. Gjuttekniskt sett ha inga svårigheter uppträtt, om man bortser från att torken före autoklaveringen icke varit så god som den, vilken Yxhult erhåller med sitt material. Torken har varit sämst vid det material, som erhållits, när kalk och aska sintrats intimt hopblandade, bättre då lagerchagering använts. I senare fallet har dock torktiden blivit ungefär den dubbla mot normalt. Det är dock möjligt, att dessa svårigheter vid tillverkningen i fabrikskala, då gjutmassorna är större, skola bortfalla. Vid autoklaveringen inträdde tyvärr sprickbildning i materialet, så att vid vissa prov kunde endast 7 cm's kuber erhållas. Denna sprickbildning är troligen den största orsaken till det ojämma resultatet och förmodligen förorsakad av att proven torkat för länge före autoklaveringen. Vid gjutning med lagerchagerad sinter blev temperaturstegringen bättre än då kalk och aska blandats före sintringen, men den inträdde antagligen för snabbt. Temperaturstegringen bör enligt Yxhults erfarenheter gå långsamt, när eljest ojämn porositet och alltför snabb tork med ofullständig uppjämnning och stor benägenhet för sprickbildning kan erhållas. Någon skillnad i hållfasthet vid användning av

de olika kalksorterna har icke konstaterats vid dessa försök.

Hårdheten och klangen på lättbetongen är bra och porositeten hos det färdiga materialet är jämn och god. Volymvikten höll sig bra kring det beräknade värdet 0,70 och vattentillsatsen var vid gjutningen fullt normal.

De variationer, som förelegat vid sintringarna, återspeglas icke i provtryckningsresultaten. Även icke välsintrat material har givit gott resultat.

Ytterligare ett sintringsförsök skall göras i stor skala och i en fullt modern sintringsanläggning. Pannan bör vara försedd med snedställda väggar för att förhindra sättningar. Gjutning och autcklavering bör ske i driftskala och de sintringar, som behöva utföras för att få fram tillräckligt material härför (c:a 10 ton), skola alla utföras under precis samma förhållanden och på basis av de erfarenheter, som vunnits vid ovan relaterade försök.

3. Stentillverkningen.

Under våren 1948 utfördes i laboratorieskala och i halvstor skala systematiska undersökningar för att fastställa hur olika betingelser i stenens sammansättning och vid dess framställning inverkar på murstenens hållfasthet. Av dessa undersökningar framgick:

- 1) att stenen blev bättre ju mer vatten, som, naturligtvis upp till en viss gräns, användes vid blandningen,
- 2) att lagringstemperaturen, om denna blott låg över 0° och fuktigheten icke blev för låg, icke hade någon nämnvärd betydelse. Bäst resultat erhöles dock vid hög luftfuktighet och vid temperaturer över 15° ,
- 3) att temperaturen på det vatten som hopblandades med askan och kalken icke inverkar på stenens hållfasthet,
- 4) att den finmalda i askhögarna väl utbrända askan borde vara så finmald, att cirka 60 % passerade sikt med 0,06 mm maskvidd. Ännu mera finmald aska försämrade resultatet, enär vattentillsatsen då måste minskas. Ju finare askan var desto mörkare färg erhöles på den färdiga stenen. Kornstorleken på den grova askan fick icke överskrida 4 mm. Lämpligaste proportion mellan grovaska och finaska var 1,5:1,
- 5) att råsten icke borde förekomma i den använda kalken,
- 6) att luftlagrad sten uppvisade bättre frostbeständighet än bränd murtegel, men den var icke fullt i klass med fasadtegel. Den kunde möjligen förbättras genom att använda mycket finmald kalk,
- 7) att kalken måste vara lågbränd, enär den högbrända kalken eftersläcktes med följd att en söndersprängning av stenen kunde befaras. Detta kunde naturligtvis elimineras genom att släckt kalk användes,
- 8) att med försläckt kalk fick stenen hög hållfasthet, ingen stensprickning be-

lago emellertid att få kalken jämnt fördelad i stenen. Volymvikten ökade dessutom,

9) att bättre hållfasthet erhöles om kalktillsatsen minskades, vilket också höjd frostbeständigheten och troligen också värmeisoleringsförmågan,

10) att kemikalietillsättningen höjde hållfastheten men också ökade volymvikten,

11) att med ånghårdning tycktes följa flera fördelar. Så t.ex. förbättrades stenens frostbeständighet, kvaliteten blev oberoende av växlingar i luftfuktighet och temperatur och naturligtvis kunde lagerutrymmet minskas betydligt. Nackdelen var, att materialet gärna ville svälla vid ångbehandlingen, varför kalken eventuellt måste släckas före hopblandningen.

På basis av dessa erfarenheter utfördes större tillverkningsserier under varierande betingelser. En sammanfattning av de resultat, som härvid erhöles, följer nedan.

Råmaterial. Lågbränd kalk, grov aska <4 mm, fin aska 60 % <0,06 mm, sommar-temperatur och därmed hög fuktighet vid lagringen, c:a 15 % kalk och c:a 20 % vatten.

Kemikalietillsatsen. Vid lågbränd kalk räcker en kemikalietillsats av 1,2 o/oo (tabell 2).

Tabell 2.

Kemikalietill- sats i o/oo	Tryckhållfasthet i kg/cm ²			Volymvikt i kg/dm ³
	28 dag.	60 dag.	90 dag.	
0	117	165	220	1,3
0,6	134	207	242	1,4
1,2	135	197	258	1,4
2,4	163	216	267	1,6

Som synes är effekten av kemikalietillsatsen icke särskilt stor. Den är dock fullt märkbar. Den lågbrända kalken har särskilt sorterats ut för stenförsöken och man torde inte vid tillverkningen i stor skala kunna räkna med så hög kvalitet på kalken, som använts vid ovanstående försök. Snarare får man räkna med en blandning av hög- och lågbränd kalk, varför några serier med högbränd kalk och varierande kemikaliemängder gjorts (tabell 3).

Tabell 3.

Kemikalietill- sats i o/oo	Tryckhållfasthet i kg/cm ²			Volymvikt i kg/dm ³
	28 dag.	60 dag.	90 dag.	
0	34	54	57	1,3
0,6	72	99	122	1,3
1,2	86	112	157	1,4
2,4	101	155	183	1,6

komma upp till samma hållfastheter som med lågbränd kalk. Vid en så hög halt av kemikalier ha vi dock fått saltutfällningar på stenen. Som framgår av tabellerna stiger volymvikten med ökad kemikalietillsats.

Ångbehandling. Ångbehandlingen hade vid de förberedande försöken skett antingen med direkt ånga eller med indirekt ånga vid cirka 95° .

Med direkt ånga svällde stenarna starkt och en kraftig sprickbildning uppkom. Denna undveks på så sätt, att den relativa fuktigheten sänktes genom att använda indirekt 100° -ig ånga. Behandlingen skedde sålunda i den ånga, som alstrades av stenarnas egen fuktighet. Orsaken till att sprickbildningen uppkom vid användningen av direkt ånga visade sig senare vara att kalken hade varit för grov. Om en kalk användes, som passerat en sikt med en fri maskvidd av 0,125 mm kunde direkt ånga mycket väl användas.

Ångbehandlingen utfördes på följande sätt. Murstenen placerades direkt efter formningen i en ångkammare, i vilken ånga av 1 att infördes i sådana mängder, att en jämn temperaturstegring till $70-80^{\circ}$ erhöles på $1\frac{1}{2}$ - 2 tim., varefter temperaturen hölls vid 80° ytterligare 22 tim. Hållfastheten blev efter denna relativt korta och billiga behandling som regel minst 150 kg/cm^2 , men även enstaka värden på 250 kg/cm^2 erhöles.

Tabell 4 återger några värden på slagen sten, som omedelbart ångbehandlats på så sätt, att temperaturen stegrades långsamt under 2 timmar till 70° och hölls där ett visst antal timmar.

Tabell 4.

Ångbehandlingstid i tim.	Tryckhållfasthet 1 kg/cm^2	Volymvikt 1 kg/dm^3
16	136	1,4
24	186	1,4
48	216	1,5

Tabell 5 återger några data erhållna under 24 tim. vid olika temperaturer ångbehandlad sten.

Tabell 5.

Ångbehandlingstemperatur	Tryckhållfasthet 1 kg/cm^2	Volymvikt kg/dm^3
60°	150	1,4
70°	186 x)	1,4
90°	200	1,5

x) Hållfastheten på denna sten ökar till 250 kg/cm^2 efter lagring 28 dagar vid 20° .

...gilla avläggningar. Statens Provingsanstalt betecknar stenarna emellertid som frostbeständiga.

Tabell 6 visar några hållfasthetssiffror, erhållna på vid 100° ångbehandlad sten med eller utan kemikalietillsats (1,2 o/oo).

Tabell 6.

Ångbehandlings- tid i tim.	Tryckhållfasthet i kg/cm ²	
	Med kemik. (1,2 o/oo)	Utan kemik.
16	208	118
24	182	118
48	285	176

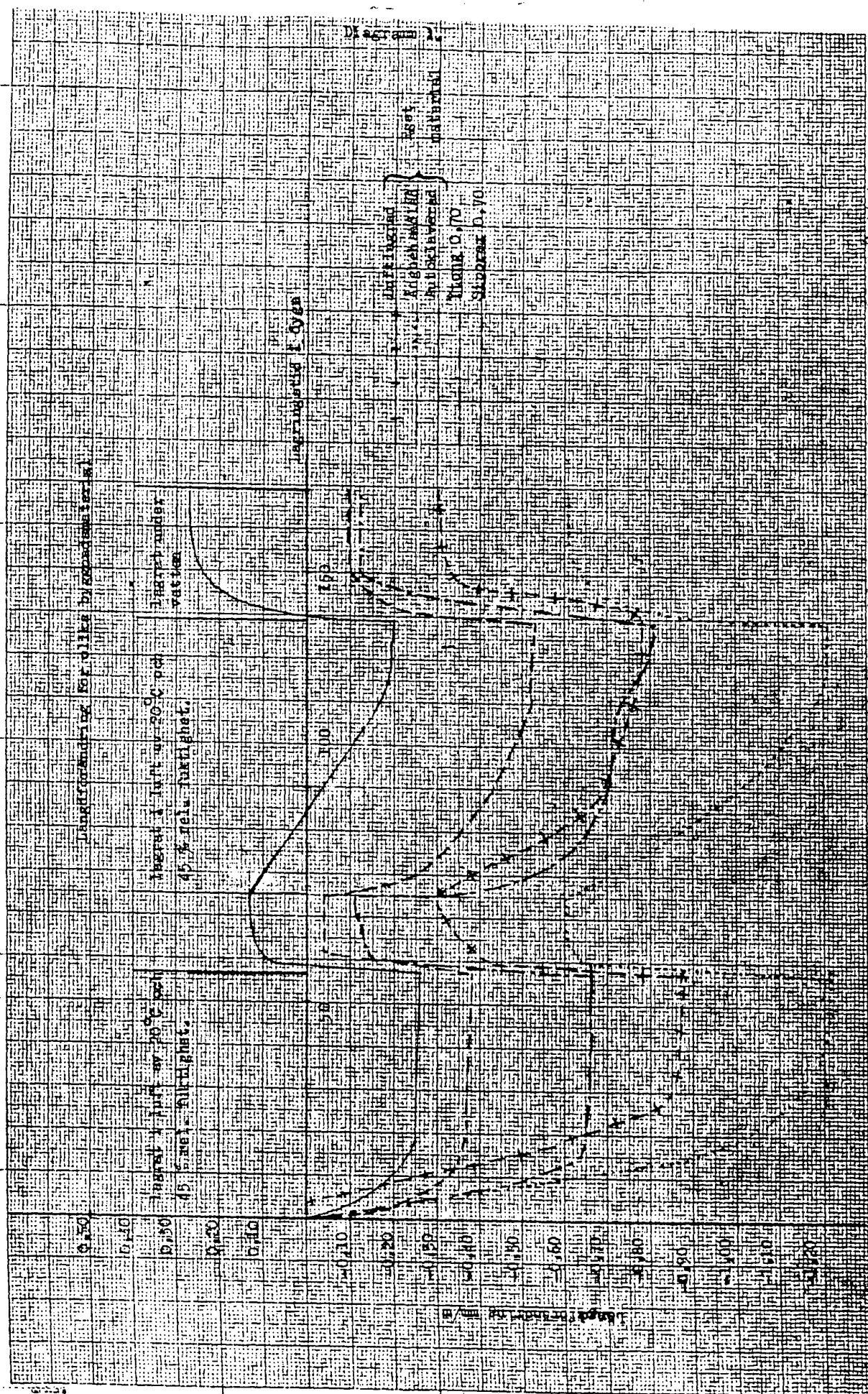
Kemikalietillsatsen har sålunda även i detta fall en gynnsam effekt. Dessutom gäller generellt, att de erhållna tryckhållfasthetsvärdena uppvisa mycket mindre spridning vid kemikalietillsats än utan. De uppgivna värdena äro alla medelvärden av minst fem tryckningar. I varje serie har gjorts minst 500 stenar och ur dessa ha 10 stenar uttagits för provning. Värmegenomgångstalet 0,30-0,35 är något lägre än för tegelsten av motsvarande hållfasthet och volymvikt. Frostbeständigheten för ångbehandlad sten är god och fullt jämförbar med den, som fordras av fasadtegel. Vattenadsorptionen är något större än för tegelsten, men den går betydligt långsammare. Volymbeständigheten för murstenen jämförd med densamma för andra material framgår av diagrammen 1 - 6.

Som synes är murstenen ur volymbeständighetsynpunkt något sämre än andra byggnadsmaterial. Om dess godtagbarhet kommer byggnadsteknisk sakkunnskap att yttra sig.

För att öka volymbeständigheten hos materialet, har detta autoklaverats vid 8 atö under 10-30 timmar. Stenen får då en mycket vacker färg och volymbeständigheten förbättras, vilket framgår av diagrammen.

Som synes har stenen mättats med vatten genom att den lagrats en viss tid helt under vatten. Detta är ju ett alldeles exceptionellt förhållande, varför mätningar, vid vilka stenen istället lagrats vid 90 % relativ fuktighet också ha utförts (se diagrammen).

Diagrammen få tala för sig själva och en mera ingående diskussion av resultaten får anstå, tills mätserierna äro avslutade.



Copyright © 1994 by John Wiley & Sons, Inc.

THE NEW HOLLAND PHOTOGRAPHY 4410 17th Street, NW, Washington, DC 20011

being handled at no fee.

1828-1829 och 1830-1831

Public Health

॥ ॐ नमो भगवते वासुदेवाय ॥

Idemp

謝世此中

證

86

三

संख्या : विप्र-मार्ग-१०५-एकीकृत

(m) 30° 0' 5" (g. B. 20) 21. 1913-1914

Trade name: TLE-70-B-30-B < Q686

451

Diagram 3.

